Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Gleichgewichtsstudien an heterogenen Systemen.

1. Die Reaktion $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
2. Das Chromat-Bichromat-Gleichgewicht.
3. Die Oxydationskraft des Braunsteins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Wolfram Haehnel.

Am Sonnabend, den 8. Januar 1910, vormittags 12 Uhr im Musiksaal der Universität.

Promotion

und

Vortrag:

Atomistik als Weltanschauung und als Arbeitshypothese.

Druck von Graß, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau. 989 09

Veröffentlicht mit Genehmigung der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent:

Professor Dr. R. Abegg.

Das mündliche Examen

hat am 1. Dezember 1909 stattgefunden.

Gleichgewichtsstudien an heterogenen Systemen.

I. Die Reaktion $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

II. Das Chromat-Bichromat-Gleichgewicht.

III. Die Oxydationskraft des Braunsteins.

I. Die Reaktion $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Während sich noch vor wenigen Jahrzehnten beinahe jede chemische Arbeit das Präparat oder die Einzelbeobachtung um ihrer selbst willen zur Aufgabe gemacht hatte, ringt sich in neuerer Zeit immer mehr die Tendenz durch, jedes Ereignis, das sich auf chemischem Boden abspielt, im Rahmen der physikalisch-chemischen Gesetzlichkeit zu sehen und es als Beispiel oder als Ergänzung derselben zu begreifen. Von diesen allgemeinsten Fragen, die immer schärfer ihre Bedeutung klar werden lassen, ist eine zu nennen, in welcher gewissermaßen alle Fäden der wissenschaftlichen Chemie zusammenlaufen, in der sich alle ihre Spezialzweige treffen: Das chemische Gleichgewicht. Mag eine Reaktion in qualitativer Hinsicht auch noch so gut bekannt sein, so fehlt ihr das wesentlichste Kriterium, wenn sie nicht durch ihre Gleichgewichtskonstante ihre quantitative Form aufweisen kann. Selbst der einfachste Stoff ist nur zu begreifen als Produkt irgend einer Reaktion, also wieder unter dem Gesichtspunkte eines Gleichgewichts. Wenn somit einerseits die Kenntnis der Gleichgewichtsdaten für die reine, also für die präparative und analytische Chemie ein unbedingtes Erfordernis ist, so repräsentiert sie auf der anderen Seite eine außerordentlich wichtige Operationsbasis für

den physikalischen Chemiker, indem sie ihm wichtige Schlüsse auf die Energieverhältnisse eines Systems zu ziehen gestattet.

Um zu demonstrieren, welcher Wert in der eben erörterten Beziehung den Gleichgewichtskonstanten zukommt, möchte ich einen Fall heranziehen, dessen experimentelle Daten im Sommer des vorigen Jahres zum Teil von M. V. Dover[1]), zum Teil von mir selbst geliefert wurden.

Bringt man ein Silbersalz mit einem Ferrosalz zusammen, so tritt folgende Reaktion ein:

$$Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

Diese Reaktion ist umkehrbar, führt also von beiden Seiten zu demselben Endzustand, der durch das Verhältnis der herrschenden Konzentrationen seine eindeutige Bestimmung erhält. Die Gleichgewichtskonstante ist

$$k = \frac{[Ag^{\cdot}]\,[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

Auf rein chemischem Wege und unter Annahme vollständiger Dissoziation der beteiligten Salze wurde diese Größe von M. V. Dover (l. c.) gesucht und zu $10{,}5 \times 10^{-3}$ gefunden. Der Wert besagt, daß der Gleichgewichtszustand sehr vorteilhaft für die höhere Oxydationsstufe des Eisens liegt, daß man, mit anderen Worten, die Ferriionenkonzentration recht groß oder die Ferroionenkonzentration sehr klein machen muß, um nennenswerte Mengen von Silberionen in Lösung zu halten. Diese und ähnliche Konsequenzen lassen sich ja ohne weiteres aus der Formel herauslesen.

---

[1]) Diss. Breslau 1908.

Nun hat die Größe k nicht nur diese Bedeutung. Sie läßt uns vielmehr, wie bereits erwähnt, Schlüsse auf die Energieverhältnisse des Systems ziehen.

$Ag^{\cdot}$ ist dem Ag gegenüber, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dem $Fe^{\cdot\cdot}$ gegenüber als Oxydationsmittel aufzufassen. Die Oxydationstendenz, die durch das Vorhandensein der verschiedenen Stufen gegeben ist, läßt sich nach der Nernstschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung durch das Normalpotential und durch die Konzentrationen der in Frage stehenden Stoffe ausdrücken. Es gelten die bekannten Formeln:

$$\varepsilon = \varepsilon_N + 0{,}059 \log [Ag^{\cdot}]$$

und

$$\varepsilon' = \varepsilon'_N + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

worin ε_N und ε'_N die betreffenden Normalpotentiale bedeuten. Wenn sich nun die drei in den Potentialgleichungen vertretenen Ionenarten untereinander und mit dem metallischen Silber im Gleichgewicht befinden, so muß auch in elektrischer Beziehung Gleichgewicht herrschen, d. h.: Die Tendenz des $Ag^{\cdot}$, unter Abgabe einer positiven Ladung in Ag überzugehen, muß der Tendenz des $Fe^{\cdot\cdot}$, sich unter Aufnahme einer positiven Ladung in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu verwandeln, entgegengesetzt gleich sein. Es gilt also die Beziehung:

$$\varepsilon_N + 0{,}059 \log [Ag^{\cdot}] = -\varepsilon'_N - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

$$\varepsilon_N + \varepsilon'_N = 0{,}059 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]} = 0{,}059 \log k.$$

Die Formulierung gibt den Zusammenhang zwischen chemischem Gleichgewicht und elektrolytischem Potential und läßt zugleich erkennen, in welcher Weise sich

ε durch k und k durch ε kontrollieren läßt. Diesen Zusammenhang habe ich durch einige Potentialmessungen in der Doverschen Gleichgewichtslösung zu bestimmen gesucht.

Zur Berechnung der Ergebnisse ist die Kenntnis des Silbernormalpotentials erforderlich. Da dieser Wert in der Literatur mit Schwankungen von mehreren Centivolt angegeben wird, schien es mir ratsam, ihn selbst noch einmal zu bestimmen. Als Elektrode wurde reiner Silberdraht von Kahlbaum nach verschiedener Vorbehandlung, als Elektrolyt eine 0,0295-n Silbernitratlösung und als Bezugselektrode eine 1-n Kalomelelektrode benutzt. Die Beobachtungen wurden bei 25° ausgeführt und lieferten folgende Resultate:

Silberdraht ohne bes. Vorbehandlung	ε_N ... =	0,796,
= = = =	..... =	0,797,
= = = =	..... =	0,797,
= nach Ätzung mit HNO_3	..... =	0,794,
= nach Kochen mit C_2H_5OH (zur Entf. d. evtl. vorh. Fettes)	..... =	0,781,
	Mittelwert	0,793.

Dieser Wert, welcher mit dem von Lewis[1]) gefundenen (0,798) bestens übereinstimmt, wurde meinen Berechnungen zugrunde gelegt.

Die eigentlichen Messungen wurden in folgender Weise vollzogen:

1. Eine Silberelektrode tauchte in ein Elektrodengefäß, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt. Diese bestand in einer 0,061-nFerrisulfatlösung (bezogen auf Eisen), in welcher etwas trockenes Silber-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. XXVIII. (1906) S. 158—71.

pulver aufgeschlemmt war. Die Reaktion, welche demnach vor sich geht, ist die folgende:

$$2\ Fe_2\ (SO_4)_3 + 2\ Ag \rightarrow 2\ Ag_2SO_4 + 2\ Fe\ SO_4.$$

Die Silberelektrode wurde nun bei 25° gegen eine Kalomelnormalelektrode gemessen, wobei als Meßinstrumente eine Brücke von O. Wolff in Berlin, sowie ein Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske zur Anwendung kamen. Als Zwischenflüssigkeit wurde eine 1-n KCl-Lösung gewählt. Die gefundenen Potentiale der Silberelektrode gegen die Kalomelelektrode, die sich nach einem Tage einstellten, waren nie ganz konstant, sondern schwankten mit einer Differenz von etwa $\pm$ 0,003 V um einen Mittelwert. Dieser wurde nach einer dreitägigen Beobachtung zu 0,3979 V berechnet. Die entsprechende Silberkonzentration ist nach der Nernstschen Formel

$$\log\ [Ag^{\cdot}] = \frac{\varepsilon - \varepsilon_N\ (Ag)}{0{,}059}$$

$$[Ag^{\cdot}] = 0{,}0121,$$

ausgedrückt in Molen pro Liter. Unter der Annahme, daß die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration gleich der gefundenen $Ag^{\cdot}$-Konzentration und die Menge der im Gleichgewicht vorhandenen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen gleich der Differenz zwischen der Anfangs-Konzentration des dreiwertigen Eisens und der Endkonzentration der Silberionen ist, berechnet sich die Konstante zu

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\ [Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]} = 3{,}0\ .\ 10^{-3}.$$

2. Eine Silber- und eine platinierte Platinelektrode tauchten gleichzeitig in die zu untersuchende Flüssigkeit, welche auf dieselbe Weise hergestellt war wie die

unter 1 beschriebene. Da die Silberelektrode das jeweils herrschende Ag-Potential, die Platinelektrode das $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$-Potential angibt, wurden beide abwechselnd gegen die Kalomelelektrode gemessen, um ein Bild von der Einstellung des Gleichgewichts zu bekommen. Obwohl die Einzelpotentiale wiederum während des ganzen Verlaufs der Messung Schwankungen zeigten, nahm doch die Differenz zwischen beiden Elektroden, die sich zuerst auf 0,0617 V belief, bis auf 0,004 V kontinuierlich ab. Da ein kleinerer Unterschied nicht zu erreichen war, wurde das Mittel aus dem der kleinsten Differenz entsprechenden Wertepaar für die Berechnung zugrunde gelegt. Die Größe der Ag-Ionen-Konzentration ergab sich zu 0,0123, während $k = 3{,}1 \times 10^{-3}$ wurde.

3. Der Versuch 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß auf der Silberelektrode ein Überzug von schwammigem Silber unter Anwendung von 2 Volt Spannung und 600 Ohm Widerstand niedergeschlagen war. Der Endzustand, dem die Konstante $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ entspricht, stellte sich rasch ein.

4. Die Reaktion wurde noch einmal mit feuchtem Silberpulver wiederholt. Das Gleichgewicht stellte sich sehr schnell ein und lieferte für die Silberionenkonzentration den Wert 0,0123 und damit für k die Größe $3{,}1 \cdot 10^{-3}$.

5. Die von 1 — 4 besprochenen Versuche wurden noch einmal wiederholt, aber unter Ansäuern der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ($H^{\cdot} = 0{,}0029$). Die Platinelektrode sank der Kalomelelektrode gegenüber innerhalb 2 Tagen von 0,7850 V bis 0,3991 V, während die Silberelektrode von 0,3855 V bis 0,3991 V

anstieg. Die Differenz zwischen beiden, die also zuerst 3 Decivolt betragen hatte, sank in diesem Falle in einem Zeitraum von 2 Tagen bis auf Null. Die Elektroden wurden einen Tag weiter kontrolliert, zeigten aber nie einen größeren Unterschied als 0,0005 V. Der entsprechende Wert für k ist $3{,}6 \cdot 10^{-3}$. Tabelle 1 gibt den Verlauf der Potentialeinstellung in diesem Falle.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Potential der Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode	Differenz	Potential der Silberelektrode gegen die Kalomelelektrode
0	0,7850	0,2995	0,3855
10	0,7779	0,2920	0,3859
20	0,7705	0,2836	0,3869
30	0,7643	0,2774	0,3869
40	0,7582	0,2713	0,3869
50	0,7251	0,2382	0,3869
1000	0,4302	0,0376	0,3926
1030	0,4275	0,0358	0,3917
1060	0,4268	0,0353	0,3915
1065	0,4265	0,0339	0,3926
1075	0,4260	0,0334	0,3926
1660	0,4183	0,0265	0,3918
2720	0,3991	0,0000	0,3991
2730	0,3988	0,0001	0,3987
2795	0,4029	0,0005	0,4024
2800	0,4029	0,0005	0,4024
2810	0,3975	0,0000	0,3975
2820	0,3990	0,0003	0,3993
4260	0,4001	0,0000	0,4001

6. Nun wurde das Gleichgewicht durch Vermischen einer 0,0777 -n $FeSO_4$-Lösung mit einer gleichen Volumenmenge gesättigter Ag_2SO_4-Lösung, also von der anderen Seite her, herbeigeführt:

$$Ag_2SO_4 + 2\ Fe\ SO_4 \rightarrow 2\ Ag + Fe_2(SO_4)_3.$$

Das Silber fiel dabei in schönen seideglänzenden Schüppchen aus. Gemessen wurde wie oben mit einer Platin- und einer Silberelektrode. Bereits nach einem Tage war die Differenz zwischen beiden gleich Null geworden. Aus der gemessenen Spannung der Versuchselektroden gegen die Kalomelelektrode (0,3571 V) wurde unter Zugrundelegung der von Drucker[1]) gefundenen Zahl für die Löslichkeit des Silbersulfats bei 25° (8 g pro Liter) die Silberionenkonzentration zu 0,00295 und k zu $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ berechnet.

7. Versuch 6 wurde wiederholt, aber mit anderen Konzentrationsverhältnissen und unter Ansäuern der Flüssigkeit (siehe Tabelle 2). K ergab sich zu $3{,}5 \cdot 10^{-3}$. Die Resultate der eben beschriebenen Messungen sind also, kurz zusammengefaßt, folgende:

Tabelle 2.

Ausgangslösung und Elektroden	Potential der Ag-Elektrode gegen die Kalomelel.	$[Ag^{\cdot}]$	$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ als Differenz	$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}$
1. Ferrisulfatlösung ($Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 0{,}061$) und trockenes Silberpulver. Silberdrahtelektrode .	0,3969	0,0121	0,0489	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. XXVIII (1901) 362.

Ausgangslösung und Elektroden	Potential der Ag-Elektrode gegen die Kalomelel.	$[Ag^{\cdot}]$	$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ als Differenz	$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}$
2. Lösung und Silberpulver wie in 1. Silberdrahtelektrode und platinierte Platinelektrode	0,3974	0,0123	0,0487	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
3. Lösung und Silberpulver wie in 1. Silberelektrode mit einem Überzug von schwammigem Ag	0,3951	0,0113	0,0497	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
4. Ferrisulfatlösung wie in 1. Feuchtes Silberpulver. Elektroden wie in 2	0,3974	0,0123	0,0487	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
5. Ferrisulfatlösung ($Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 0{,}0643$). Schwefelsäure ($H^{\cdot} = 0{,}0029$). Trockenes Silberpulver und Elektroden wie in 2	0,3991	0,0131	0,0479	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
6. Ferrosulfat- und ges. Silbersulfatlösung. $[Fe^{\cdot\cdot}] = 0{,}0388$; $[Ag^{\cdot}] = 0{,}0256$ Elektroden wie in 2	0,3571	0,0026	0,0231	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
7. Ferrosulfat- und Silbersulfatlösung, außerdem Schwefelsäure $[Fe^{\cdot\cdot}] = 0{,}1133$; $[Ag^{\cdot}] = 0{,}0149$ $[H^{\cdot}] = 0{,}015$.	0,3162	0,0005	0,0145	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$

Zieht man in Betracht, daß einer erheblichen Konzentrationsänderung nur eine kleine Variation des Potentialwertes entspricht, so stimmen die gefundenen Konstanten recht gut miteinander überein. Dagegen

springt eine ziemlich große Abweichung meiner Konstanten von der Doverschen, die etwa dreimal größer ist, in die Augen. Die Natur dieser Verschiedenheit eindeutig aufzuklären ist so lange unmöglich, bis wir zuverlässige Bestimmungen über die Dissoziationsverhältnisse der beteiligten Salze haben. Wahrscheinlich ist weder die Konstante von M. V. Dover noch die meinige eine reine Ionenkonstante. Als solche könnten beide nur unter der Voraussetzung einer vollkommenen Dissoziation aller beteiligten Stoffe fungieren. Trifft diese Annahme nicht zu, so ist der Doversche Wert, dessen Faktoren rein analytische Dasen sind, lediglich als Salzkonstante aufzufassen, während meine Werte zwar im Zähler Ionenkonzentrationen enthalten, während der als Differenz gefundene Nenner alles dreiwertige Eisen, das überhaupt in Lösung ist, zum Ausdruck bringt. Damit ist natürlich der Unterschied zwischen der Doverschen Konstanten und der meinen nicht erklärt. Im Gegenteil. Da die im Zähler meines Ausdrucks befindlichen Konzentrationen nur sehr gering sind und die betreffenden Ionenkonzentrationen deshalb wohl gleich den Salzkonzentrationen zu setzen sind, so könnte man auch meine Werte als Salzkonstanten ansprechen, so daß die beiden verschiedenen Ergebnisse noch besser in Parallele zu setzen wären. Auf der anderen Seite sind die von Dover und mir gefundenen Konzentrationen des dreiwertigen Eisens so gering, daß eine einfache Zurückdrängung der $Fe^{\cdots}$-Ionen nicht im erheblichen Maße vorliegen dürfte.

Da es aussichtslos ist, durch derartige Überlegungen eine absolut begründete gegenseitige Rechtfertigung der beiden Konstanten zu erreichen, so habe ich ohne

weitere Rücksicht auf die Doverschen Werte versucht, aus meinen eigenen Messungen weitere Folgerungen zu ziehen.

Bringt man Ferrisulfat mit Silber zusammen, so bildet sich nach der oben angegebenen Gleichung Silbersalz und Ferrosulfat. Daß die Gesamtkonzentration dieser entstehenden Stoffe nur klein ist, zeigen die analytischen Werte von Dover. Deshalb darf man mit großer Wahrscheinlichkeit die $Ag^{\cdot}$-Konzentration und die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration den entsprechenden Salzkonzentrationen gleichsetzen. Darüber, wie weit der dritte Bestandteil des Systems, das Ferrisulfat, gespalten ist, liefert uns wieder die Potentialformel Aufschluß. Unsere Gleichgewichtslösung gibt uns ein Simultanpotential von $Ag^{\cdot} \rightarrow Ag$ einerseits und $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ andererseits. Da das $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$-Normalpotential, auf die Wasserstoffelektrode bezogen, als 0,743 V bekannt ist, so läßt sich aus dem gemessenen Silberpotential ε die Konzentration der Ferriionen berechnen.

$$\varepsilon = 0{,}743 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

$$\frac{\varepsilon - 0{,}743}{0{,}059} [Fe^{\cdot\cdot}] = \log [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$$

Der auf diese Weise berechnete Wert für die Gleichgewichtskonstante ist

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]} = 142 \cdot 10^{-3}.$$

(S. Tabelle 3.)

Tabelle 3.

No. Entspricht Tab. II.	Potential d. Ag-Elde. gegen die Kalom.-Elde.	[Ag·] aus d. Silberpotent.	[Fe···] aus d. Ferri-Ferropotent.	K	$x = \frac{Fe^{III} - Fe^{\cdots}}{Fe^{III}}$	$\frac{[Fe^{\cdots}](OH')^3}{[Fe(OH)_3]}$
1	0,3969	0,0121	0,00103		0,98	$1{,}3.10^{-41}$
2	0,3974	0,0123	0,00107		0,98	$1{,}3.10^{-41}$
3	0,3951	0,0113	0,00089		0,98	$1{,}0.10^{-41}$
4	0,3974	0,0123	0,00107	$142{,}1.10^{-3}$	0,98	$1{,}3.10^{-41}$
5	0,3991	0,0131	0,00122		0,97	$1{,}4.10^{-41}$
6	0,3571	0,00259	0,00028		0,99	$6{,}7.10^{-41}$
7	0,3162	0,00052	0,00036		0,97	$2{,}3.10^{-40}$

Da die auf dem Wege über das Ferri-Ferropotential berechneten Größen für die Fe···-konzentration im Vergleich zu der ganzen Menge des in der Lösung befindlichen dreiwertigen Eisens viel zu klein sind, als daß man den Grund dieser Tatsache allein auf die Rechnung der Dissoziation des Ferrisulfats setzen dürfte, so bleibt nur eine Annahme übrig, welche sehr einleuchtend ist, nämlich die einer starken Hydrolyse des Ferrisalzes. Wenn ich mit Fe^{III} die gesamte Menge des in Lösung befindlichen dreiwertigen Eisens, mit Fe··· die Konzentration der Ferriionen bezeichne, so repräsentiert

$$x = \frac{Fe^{III} - Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdots}}$$

den Grad der Hydrolyse des Ferrisalzes, d. h. den auf je ein Mol kommenden hydrolysierten Bruchteil. Diese Größe ist in Reihe 6 der Tabelle 3 angegeben. Sie ist etwas kleiner bei Säurezusatz (5 u. 7), etwas größer in verdünnter Lösung (6).

Nimmt man an, daß die Hydrolyse nach der Formel

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$

verläuft, so könnte man noch versuchen, aus den gegebenen Daten die Dissoziationskonstante des Ferrihydroxyds auszurechnen.

Diese ist bekanntlich

$$\mathfrak{K} = \frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[OH']^3}{Fe(OH)_3]}$$

Der Wert für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist bekannt; das undissoziierte Hydroxyd mag zunächst gleich $Fe^{III} - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gesetzt werden. Die Hydroxylionenkonzentration endlich erhält man aus der Dissoziationskonstanten des Wassers Kw; es ist

$$[OH'] = \frac{Kw}{[H^{\cdot}]}$$

Da nun für jedes hydrolysierte Eisenatom drei Wasserstoffionen entstehen, so ist die Konzentration des infolge der hydrolytischen Spaltung auftretenden Wasserstoffs gleich $3\,(Fe^{III} - Fe^{\cdot\cdot\cdot})$. Wenn ich mit h den der Lösung evtl. von vornherein erteilten $H^{\cdot}$-Titer bezeichne, so ist

$$[OH'] = \frac{Kw}{3\,[Fe^{III} - Fe^{\cdot\cdot\cdot}] + h}$$

und

$$\mathfrak{K} = \frac{\left[Fe\cdots\right]\left[\frac{Kw}{3\,(Fe^{III} - Fe\cdots) + h}\right]^3}{\left[Fe^{III} - Fe\cdots\right]}$$

$$= \frac{\left[Fe\cdots\right]\left[OH'\right]^3}{\left[Fe^{III} - Fe\cdots\right]}$$

Die so berechneten und in Reihe 5 der Tabelle 3 (S. 15) zusammengestellten Werte geben noch einmal Gelegenheit, auf die Doversche Arbeit zurückzukommen. Meine $\mathfrak{K}$-Werte von 1—5 stimmen, wenn man die hohen Potenzen in Betracht zieht, ganz gut miteinander überein. Die Werte 6 und 7 sind jedoch viel größer als die anderen. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in der schon früher erwähnten Beobachtung von M. V. Dover, daß man, von beiden Seiten des Gleichgewichts ausgehend, analytisch zu verschiedenen Werten gelangt. Diese auf den ersten Blick merkwürdige Erscheinung wird verständlich, wenn man mit Dover annimmt, daß man es mit übersättigten kolloidalen Hydroxydlösungen zu tun hat. Die Übersättigung bleibt bestehen, wenn man von der Ferriseite ausgeht, während sie durch das niederfallende Silber ausgelöst wird, wenn man mit Ferrosalz und Silbersulfat beginnt. Dies heißt in Anwendung auf meine $\mathfrak{K}$-Werte: Wenn man lediglich mit einer hydrolytischen Bildung von Ferri-Hydroxyd rechnet, so stehen im Zähler wohl definierte Größen. Denn $Fe\cdots$ ist durch das Potential gemessen und die H·-Ionen ergeben sich ohne weiteres aus der Reaktionsgleichung. Daß man aber das ganze dreiwertige Eisen, welches nicht in Ionenform vorhanden ist, als gelöstes $Fe(OH)_3$ in die Gleichgewichtsgleichung einführt, ist wegen der Schwerlöslichkeit des $Fe(OH)_3$ nicht gestattet. Wieviel von dem vorhan-

denen Ferrihydroxyd als wirksames Agens in die Massenwirkungsformel einzusetzen ist, läßt sich aus den vorhandenen Daten nicht berechnen. — — — Noch ein anderer Grund spricht dafür, daß die angegebenen $\mathfrak{K}$-Werte nur Annäherungen darstellen: Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß alles dreiwertige, nicht ionisierte, gelöste Eisen als Hydroxyd vorliegt. Denn erstens können sich außer dem reinen $Fe(OH)_3$ noch basische Ferrisalze bilden und dann neigt Ferrisulfat auch sehr zur Komplexbildung[1]).

Aus der Diskussion der eben besprochenen Messungen geht wieder einmal der innige Zusammenhang zwischen den Potentialverhältnissen in einer Lösung mit der ihr Gleichgewicht bestimmenden Massenwirkungskonstanten hervor. — — — Nicht immer gelingt es, einem System auf beiden Wegen so schön beizukommen, wie in dem erörterten Falle des $Ag^{\cdot}$-Ag-$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$-Gleichgewichts. Bald sind es die Elektroden, bald die verwickelten Zustände in der Lösung selbst, welche die Forschung erschweren. Im folgenden sollen zwei Untersuchungen wiedergegeben werden, welche von mir zum Teil nebeneinander ausgeführt wurden. Die eine hat die Bichromatfrage zum Problem, welche sich wegen der Natur der zu verwendenden Elektroden nur schlecht auf elektromotorischem Wege behandeln läßt, und die deshalb nur mit analytischen Mitteln angegriffen wurde; — die andere, die sich mit dem Potential des Braunsteins beschäftigt, wurde auf verschiedene Weisen durchzuführen gesucht, komplizierte sich aber unter den Händen derart, daß sie in der

[1]) M. V. Dover, Diss. Breslau 1908, S. 26.

vorliegenden Form mehr als Tatsachenfundament für eine ausgedehntere Arbeit, als für ein abgeschlossenes Unternehmen gelten darf.

II. Das Chromat-Bichromat-Gleichgewicht.

Eine schon seit längerer Zeit heiß umstrittene Frage, ein oft und von den verschiedensten Seiten in Angriff genommenes Problem liegt vor in dem Gleichgewichtszustand einer Bichromatlösung.

Trotz aller darauf gerichteten Bemühungen sind wir heute noch nicht imstande, uns ein klares Bild von den fraglichen Verhältnissen zu machen. — Wie viele frühere Arbeiten versucht auch die vorliegende Veröffentlichung zur Aufhellung der Sachlage beizutragen. Um einen Untergrund für die gewonnenen Resultate zu geben und um ihren Zusammenhang mit den schon vorhandenen Daten herauszustellen, soll zunächst in aller Kürze die Entwicklungsgeschichte der Bichromatfrage skizziert werden.

Das Bichromat eines einwertigen Metalls hat die Formel $Me_2Cr_2O_7$, ist also ein ternärer Elektrolyt, der in wässriger Lösung zunächst in folgender Weise dissoziiert:

$$Me_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons 2\,Me^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' \qquad (1)$$

Wird eine solche Lösung mit $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Ag^{\cdot}$ versetzt, so entstehen Niederschläge von schwerlöslichen Monochromaten[1]). Daraus geht hervor, daß das Bichromation seinerseits gespalten sein muß:

$$Cr_2O_7'' \rightleftharpoons CrO_4'' + CrO_3 \qquad (2)$$

[1]) Abegg und Herz. Chem. Prakt. 2. Aufl. S. 62.

Da nun CrO_3 das Anhydrid der Chromsäure und der Bichromsäure darstellt, so müssen in wässriger Lösung notwendigerweise noch folgende Beziehungen gelten:

$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\,H^{\cdot} + CrO_4'' \quad (3)$$

$$2\,CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons 2\,H^{\cdot} + Cr_2O_7'' \quad (4)$$

Ferner ist zu berücksichtigen:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2\,HCrO_4' \text{ [1]} \quad (5)$$

Lassen wir die Einwirkung des Wassers zunächst einmal aus dem Spiele, so ergibt sich aus der zweiten Gleichung in kürzester Formulierung das Problem, um welches es sich handelt: Wie weit ist das Bichromation in Monochromat und in Chromtrioxyd gespalten? Mit anderen Worten: Wie groß ist die das Gleichgewicht zum Ausdruck bringende Konstante

$$K = \frac{[Cr_2O_7'']}{[CrO_4''][CrO_3]}.$$

Ostwald war der erste, der eine Entscheidung über das strittige Problem zu fällen versuchte[2]). Nach seiner Meinung haben wir in einer wässrigen Lösung von CrO_3 fast ausschließlich $H_2Cr_2O_7$ vor uns. Die Gründe, auf denen diese Anschauung basiert, sind die folgenden:

1. Die Farbe einer Chromsäurelösung stimmt mit der der Bichromate überein. Die Absorptionsverhältnisse beider sind sogar quantitativ gleich[3]). Dieses

---

[1]) Sherill. Journ. Amer. Chem. Soc. 1907. S. 1641.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. Bd. II (1888) S. 78.

[3]) Settegast, Pogg. Ann. d. Phys. Bd. VII. (1879). S. 78. — Vierordt, Anwend. d. Spektralanal. Tübingen 1873. — Krüss, Kalorimetrie. S. 167. — Sabatier. C. r. Bd. 103. S. 49. — Knoblauch, Wied. Ann. Bd. 43. S. 495. — Z. f. phys. Chem. Bd. IX S. 227.

Argument ist allerdings noch kein beweiskräftiges Kriterium für die Ostwaldsche Ansicht, da es nur eine spezielle Problemstellung auf die allgemeinere, selbst noch ungelöste Frage zurückführt.

2. Chromsäure ist eine äußerst schwache Säure, was schon aus den thermischen Messungen von J. Thomsen hervorgeht[1]).

Außerdem reagiert Monochromat basisch. Wenn eine CrO_3-Lösung nun trotzdem sehr gut leitet, so ist diesem Widerspruch nur durch die Annahme zu begegnen, daß im wesentlichen nicht H_2CrO_4, sondern eine andere Säure als Stromleiter fungiert.

3. Das Maximum des molekularen Leitvermögens äquivalent-normaler einbasischer Säuren, gemessen in Quecksilbereinheiten, liegt bei etwa 365[2]), während die zweibasischen Säuren bei steigender Verdünnung eine größere Zunahme der Leitfähigkeit aufweisen und ein Maximum bei ungefähr 720 erreichen. Durch Untersuchungen von Walden[3]) wurde nun festgestellt, daß bei einer Verdünnung von 32—1024 Liter pro g Äquivalent die Leitfähigkeit einer Chromsäurelösung nicht wesentlich ansteigt und bei der höchsten Verdünnung einen Wert von ca. 354 zeigt. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Lösung als Hauptbestandteil H_2CrO_4 enthält, ist somit wiederum bedeutend reduziert und das Vorwiegen einer Säure mit doppelter Molekulargröße wesentlich glaubhafter geworden.

4. Auf Grund der von Raoult entdeckten und der von van't Hoff, Planck und Arrhenius weiter ausgear-

---

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. Bd. VII (1879). S. 242.
[2]) Ostwald, Z. f. phys. Chem. Bd. I (1897). S. 74.
[3]) Z. f. phys. Chem. Bd. II (1888). S. 71.

beiteten Gesetzlichkeiten über Gefrierpunktserniedrigungen läßt sich unter Berücksichtigung der durch die Leitfähigkeit gegebenen Dissoziation folgendes berechnen[1]). Unter der Annahme, daß eine äquivalentnormale Lösung von Chromtrioxyd dieses als H_2CrO_4 enthält, muß sie bei — 1,85° erstarren. Liegt dagegen $H_2Cr_2O_7$ vor, so dürfte der Gefrierpunkt nicht tiefer als bei — 1,39° gefunden werden. Tatsächlich ergab er sich zu — 1,34°. Leitfähigkeitsmessungen von Miolati sprechen auch im Sinne der von Ostwald aufgestellten Theorie[2]).

In ein wesentlich anderes Licht rückte die Bichromatfrage im Jahre 1904 infolge einiger Überlegungen von Abegg und Cox[3]), welche verschiedene Daten aus der Coxschen Arbeit über basische Quecksilbersalze[4]) zum Ausgangspunkt nahmen und zu einem Resultate führten, das sich in scharfem Gegensatz zur Anschauung von Ostwald befindet. Ganz knapp lassen sich die Betrachtungen von Abegg und Cox etwa folgendermaßen skizzieren: Neutrales $HgCrO_4$ spaltet sich bei Gegenwart von Wasser hydrolytisch in folgender Weise:

$$2H_2O + 3\,HgCrO_4 \rightleftharpoons 3\,HgOCrO_3 + 2\,(CrO_3H_2O) \qquad (6)$$

Die Gleichgewichtskonzentration der abgespaltenen Chromsäure beträgt 0,706 Mol pro Liter bei 50° und 0,456 Mol pro Liter bei 25°. Mit anderen Worten:

[1]) Ostwald, Z. f. phys. Chem. Bd. II (1888). S. 78.

[2]) Gaz. chim. Ital. Bd. XXXI. S. 193.

[3]) Z. f. phys. Chem. Bd. 48 (1904). S. 725.

[4]) Cox Diss. Breslau 1904. — Z. f. anorg. Chem. Bd. 40 (1904). S. 146.

In jedem Falle, wo neutrales und basisches Quecksilberchromat beide als Bodenkörper vorhanden sind, muß sich die eben genannte Konzentration von CrO_3 in der Lösung einstellen. Aus der Tatsache nun, daß der CrO_3-Gehalt einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat beim Schütteln mit dem Gemisch der festen Merkurichromate zunimmt, geht hervor, daß die Bichromatlösung weniger Chromsäure enthält, als der oben angegebenen Gleichgewichtskonzentration entspricht. Die Differenz zwischen dem CrO_3-Gehalt vor und nach dem Schütteln wird natürlich, je nach der Ausgangskonzentration der betreffenden Bichromatlösung ganz verschieden sein. Die Titration liefert das gesamte Chrom, von welchem man den durch Gleichung 6 gelieferten, für eine bestimmte Temperatur konstanten CrO_3-Wert subtrahiert, um die Summe von CrO_4'' und Cr_2O_7'' zu erhalten. Zieht man ferner in Betracht, daß diese Summe der ebenfalls bekannten Menge K· entsprechen muß, so sind die drei Größen, die den Wert der fraglichen Komplexkonstanten bestimmen, gegeben. Aus dieser Berechnung resultiert folgender Mittelwert:

$$\frac{[Cr_2O_7'']}{[CrO_4''][CrO_3]} = 0{,}96_{(50^0)} \text{ und } 1{,}08_{(25^0)}$$

Das heißt aber nichts anderes, als daß der Zerfall des Bichromations in verdünnter wässriger Lösung fast quantitativ erfolgt. Diese Konsequenz ergibt sich, wenn man den Dissoziationsgrad x nach der Formel

$$k = 1 = \frac{1-x}{x^2 c}$$

berechnet, worin c die Bichromatkonzentration bedeutet. Für $c = 1$ wird $x = 0{,}62$, während bereits in

einer Verdünnung von $c = 0{,}001$ der Dissoziationsgrad praktisch gleich 1 wird. — Dies sind die für unseren Fall bedeutungsvollsten Ergebnisse aus der Arbeit von Abegg und Cox, welche damit zum Abschluß gelangt, daß sie auch die Waldenschen Leitfähigkeitsmessungen und die Ostwaldschen Bestimmungen der osmotischen Konzentration freier Chromsäure im Sinne ihrer Anschauung interpretiert. Die Ansichten von Ostwald einerseits, von Abegg und Cox andererseits, welche beide durch experimentelle Daten fundiert waren, bildeten drei Jahre lang ein Dilemma, aus welchem auch eine 1906 erschienene Arbeit von Sand und Kaestle[1]) keinen sicheren Ausweg zu finden vermochte. Ein entscheidender Schritt geschah erst durch Spitalsky, der zunächst in der Abegg-Coxschen Deduktion eine fragliche Voraussetzung nachwies[2]) und dann auf Grund seiner Arbeiten zu Resultaten gelangte, welche der Frage eine entschiedene Wendung im Sinne der Ostwaldschen Theorie erteilten. Die zweifelhafte Voraussetzung in der Ableitung von Abegg und Cox ist die folgende: Allerdings stellt sich im Gleichgewicht bei einer Mischung von basischem und saurem Merkurichromat in der Lösung eine bestimmte Konzentration von titrierbarem Chrom ein. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß alles Chrom in Form von Chromsäureanhydrid vorliegen muß. Es ist im Gegenteil sehr möglich, daß das abgespaltene Chromtrioxyd nach den Gleichungen 3, 4 und 5 mit dem Wasser reagiert, so

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. Bd. 52 (1906) S. 101.

[2]) Z. f. anorg. Chem. Bd. 53 (1907) S. 184, — Bd. 54 (1907) S. 265.

daß schon die Lösung dieses heterogenen Systems das strittige Gleichgewicht repräsentiert.

Eine wesentliche Förderung der Bichromatfrage lieferte Spitalsky durch seine eigenen Arbeiten, welche u. a. die Messung der H·-Konzentration in wässrigen Lösungen von CrO_3 und $K_2Cr_2O_7$ zum Gegenstand haben. Die Methode, deren er sich hierfür bediente, gründet sich auf den von Curtius entdeckten Zerfall des Diazoessigsäureäthylesters bei Gegenwart von verdünnten Säuren[1]). Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die umfangreichen Arbeiten in ihren Einzelheiten näher einzugehen. Die für unseren Fall wichtigen Resultate, welche Spitalsky in der angeführten Veröffentlichung mit ausgiebigem Zahlenmaterial belegt, mögen wörtlich zitiert werden: „Freie Chromsäure in verdünnten Lösungen ist in Übereinstimmung mit Ostwalds Annahme praktisch vollständig in Form von starker zweibasischer Bichromsäure vorhanden, welche ihre beiden H·-Ionen schon bei einer Verdünnung von 500 Litern praktisch vollständig elektrolytisch abdissoziiert hat. — Die Kaliumbichromatlösungen (zwischen 0,3 und 0,01 Mol pro Liter) bestehen fast ausschließlich aus dem neutralen Salz der starken Bichromsäure $H_2Cr_2O_7$. Zu einem kleinen Teil (0,13 % in einer 0,1-mol. Lösung) aber wird dieses Salz (das Cr_2O_7''-Ion) durch das Wasser zersetzt, wobei sich gleichzeitig H·-Ionen, CrO_4''-Ionen und $HCrO_4'$-Ionen bilden."

Die folgenden Untersuchungen nun, welche noch einmal durch die Beobachtung eines heterogenen Gleichgewichts in die Natur einer Bichromatlösung einzu-

[1]) Z. f. phys. Chem. Bd. 47 S. 185.

dringen suchen, wurden wiederum durch Herrn Professor Abegg veranlaßt. Sie beschäftigen sich mit dem Studium zweier Gleichgewichte, von denen eines das Löslichkeitsprodukt von Silbermonochromat, das andere unter Berücksichtigung der Spitalskyschen Arbeiten dieselbe Größe für Silberbichromat liefern sollte.

1. Das Löslichkeitsprodukt von Silbermonochromat.

Silbermonochromat besitzt die Formel Ag_2CrO_4 und wird demzufolge bezüglich seiner Löslichkeit bestimmt durch das Produkt

$$[Ag]^2\ [CrO_4''] = L_1.$$

Es ist bekannt, daß dieses Salz außerordentlich schwer löslich ist, eine Tatsache, welche an sich schon zu einer näheren Untersuchung verlockt, ganz abgesehen von der Bedeutung, die dem Stoff in der analytischen Chemie zukommt.

Deshalb ist auch die Fixierung der betreffenden Daten in den letzten Jahrzehnten oft und mit allen möglichen Mitteln versucht und erreicht worden. Die ältesten Messungen wurden auf gravimetrischem Wege von Mohr, de Koningk und Nihoul und von Gathorne Young ausgeführt. (Siehe Tabelle 4.) Es liegt in der Natur dieser Arbeitsmethode begründet, daß die Resultate nicht sehr genau ausfallen können, da ja ganz geringe Verunreinigungen des Materials, des Wassers und der Gefäße bereits erhebliche Fehlerquellen darstellen. Immerhin lassen sie deutlich erkennen, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Tabelle 4.

Autor	Literaturangabe	T	Methode	Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Mol pro l	$L = [Ag^+]^2 [CrO_4^{--}]$
F. Mohr	Lehrbuch der chem. analyt. Titriermethode	14°	Gravimetrisch	$4{,}52 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$
		80°	„	$8{,}13 \cdot 10^{-4}$	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$
De Koningk und Nihoul	Zeitschr. für angew. Chemie 4 (1891) S. 295	17°	„	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$	$7{,}7 \cdot 10^{-12}$
		70°	„	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$
Gathorne Young	Cf. Chem. Ztg. Ref. 17 (1893) 337	15,5°	„	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}36 \cdot 10^{-11}$
		100,0°	„	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}38 \cdot 10^{-10}$
Kohlrausch und Rose	Ann. f. Phys. u. Chem. NF 50 (1893) 127—137. — Z. f. phys. Chem. 12 (1893) 241	18°	Leitfähigkeit	$0{,}85 \cdot 10^{-4}$	$2{,}46 \cdot 10^{-12}$
Abegg und Cox	Z. f. phys. Chem. 46 (1903) 1—12	25°	Elektromotorisch	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$8{,}64 \cdot 10^{-13}$
Abegg und Schäfer	Z. f. anorg. Chem. 45 (1905) 293	25°	Gleichgewicht: Oxalat-Chromat	$0{,}87 \cdot 10^{-4}$	$2{,}64 \cdot 10^{-12}$
Sherill	Journ. Amer. Chem. Soc. (1907) 1641	25°	Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Ammoniak	$1{,}30 \cdot 10^{-4}$	$8{,}9 \cdot 10^{-12}$
Haehnel	Dissertation	35°	Gleichgewicht: Jodat-Chromat	$1{,}64 \cdot 10^{-4}$	$1{,}77 \cdot 10^{-11}$

Kohlrausch bediente sich der Leitfähigkeitsmethode, welche den Vorteil hat, daß sie den Gang der Einstellung des Gleichgewichts gut zu beobachten gestattet und daß sie auf die Verteilung des Niederschlages keine Rücksicht zu nehmen braucht. Ein späterer Versuch von Abegg und Cox, auf elektromotorischem Wege zum Ziele zu kommen, lieferte einen Wert, der zwar der Größenordnung nach mit den Messungen von Kohlrausch übereinstimmt, der aber infolge seiner unscharfen Einstellung nur als Vergleichswert anzusehen ist. Eine noch spätere, von Schäfer im hiesigen Institut durchgeführte Untersuchung, welche zu Werten führt, die mit den von Kohlrausch gefundenen ausgezeichnet übereinstimmen, beruht auf einer Methode, die auch ich in etwas veränderter Form zu meinen bei höherer Temperatur ausgeführten Messungen benutzte. Endlich verdient noch eine von Sherill gelieferte Untersuchung erwähnt zu werden, welche dasselbe Ziel durch Beobachtung der Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Ammoniak zu erreichen sucht. Ich gebe in Tabelle 4 die bis jetzt existierenden Bestimmungen der Löslichkeit von Silbermonochromat wieder.

Meinen eigenen Bestimmungen liegt folgende Überlegung zugrunde: In jedem System, welches Silberchromat als Bodenkörper enthält, muß die schon oben aufgestellte Beziehung gelten

$$[Ag^{\cdot}]^2 [CrO_4''] = L_1.$$

In einfachen wässrigen Lösungen des Salzes sind nun die einzelnen Faktoren, welche L_1 bestimmen, zu klein, um mit hinreichender Genauigkeit analytisch gemessen werden zu können. Ganz analog liegen die Verhältnisse für Silberjodat. Für jedes System, in

welchem sich festes $AgJO_3$ als Bodenkörper befindet, muß die Gleichung gelten:

$$[Ag^{\cdot}]\,[JO_3'] = L'.$$

Für den Fall, daß beide Salze in fester Form am Boden liegen, müssen beide Beziehungen erfüllt sein, d. h.: die $Ag^{\cdot}$-Ionen müssen sich mit den zweierlei Anionen so ins Einvernehmen setzen, wie es durch die Konstanten L_1 und L' gefordert wird. Es muß also:

$$\frac{L_1}{L'} = \frac{[Ag^{\cdot}]^2\,[CrO_4'']}{[Ag^{\cdot}]\,[JO_3']}$$

und

$$\frac{[CrO_4'']}{[JO_3']^2} = k$$

sein. Unter der Voraussetzung, daß L' bekannt ist, läßt sich durch Messung der CrO_4''- und JO_3'-Konzentration in einer Lösung, welche $Ag^{\cdot}$-Jonen enthält, die gewünschte Größe L_1 berechnen. Die ganze Aufgabe läuft somit auf die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{[CrO_4'']}{[JO_3']^2}$ hinaus.

Um quantitativ meßbare Größen für $[CrO_4'']$ und $[JO_3']$ zu erhalten, wurde $AgJO_3$, das durch Fällung mit $AgNO_3$ aus einer KJO_3-Lösung gewonnen wurde, mit einer K_2CrO_4-Lösung, deren Konzentration nach Hinzufügen von Jodkali vermittels Titration durch Thiosulfat festgestellt war, geschüttelt, so daß ein teilweiser Umsatz nach der Formel

$$2\ AgJO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2\ KJO_3$$

stattfand.

Die Mischung wurde bei 35° geschüttelt und das Resultat in folgender Weise berechnet: Der Anfangstiter der K_2CrO_4-Lösung in J-Konzentrationen aus-

gedrückt, sei a, der ebenfalls durch Titration mit Thiosulfat bestimmte Endwert, welcher jetzt dem Chromat-Jodat-Gleichgewicht entspricht, möge e sein, die Differenz der beiden also

$$(e - a) = d.$$

Da nun beim Umsatz mit JK jedes CrO_4''-Ion 3 Atome freies Jod, jedes JO_3' dagegen deren 6 liefert, und da bei dem hier in Frage kommenden Umsatz für jede Molekel Ag_2CrO_4, welche die Lösung verläßt, zwei Molekeln JO_3' in die Lösung eintreten, so gewinnt die Lösung für jeden solchen Umsatz 9 Oxydationseinheiten. Demnach ist

$$\frac{a}{3} - \frac{d}{9} = [CrO_4'']$$

$$\frac{2\,d}{9} = [JO_3']$$

und

$$\frac{[CrO_4'']}{[JO_3']^2} = k$$

$$[JO_3'][Ag^+] = L'$$

$$k \cdot L'^2 = L_1.$$

Die Flaschen wurden nach 5 tägigem Schütteln titriert und zeigten sich ganz konstant, wie folgende Zahlen zeigen:

Anfangskonz.	= 0,526
Konz. n. 113 Std.	= 0,548
„ „ 135 „	= 0,548
„ „ 160 „	= 0,548
„ „ 254 „	= 0,548.

In Tabelle 5 sind die Resultate der Versuche wiedergegeben, welche zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Ag_2CrO_4 führten.

Tabelle 5.

a	e	k	$L_{(Ag_2CrO_4)}$
0,3190	0,3363	$7{,}2.10^{-3}$	$1{,}78.10^{-11}$
0,5260	0,5480	$7{,}2.10^{-3}$	$1{,}79.10^{-11}$
0,9373	0,9667	$7{,}2.10^{-3}$	$1{,}78.10^{-11}$
1,1046	1,1370	$7{,}2.10^{-3}$	$1{,}74.10^{-11}$
		Mittelwert	$1{,}77.10^{-11}$

Wie schon erwähnt wurde, ist die Bedingung für die Möglichkeit der soeben gegebenen Berechnung außer der Annahme, daß bei der großen Verdünnung die Salzkonzentration der Ionenkonzentration gleichgesetzt werden darf, die Kenntnis von L, also des Löslichkeitsproduktes von Silberjodat bei 35°. Diese Größe wurde auf folgende Weise bestimmt:

Reines Silberjodat wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln 3 Tage lang auf 35° gehalten. Dann wurden 300 cm^3 der Lösung durch ein Wattefilter herausgesaugt. Die Bestimmung des Silbers geschah auf gravimetrischem Wege nach seiner Fällung als Jodid. Die Löslichkeit des Salzes ergab sich zu $2{,}23.10^{-4}$. In einem zweiten Versuch wurde eine Aufschlemmung von Silberjodat in Wasser einige Zeit auf 60° erhitzt, dann auf 35° abgekühlt, die Lösung wie oben herausgesaugt und das JO_3' mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Das Mittel aus 4 Titrationen lieferte für $\sqrt{L}$ den Wert $2{,}21.10^{-4}$. In Tabelle 6 sind analog der Tabelle 4 die bisher bestimmten Werte für die Löslichkeit des Silberjodats zusammengestellt.

Tabelle 6.

Autor	Literaturangabe	T	Methode	Löslichkeit von $AgJO_3$ in $Mol/_2$	$L = [Ag^{\cdot}][JO_3']$
Böttger	Z. für phys. Chem. 46 (1903) 602	19,95°	Leitfähigkeit	$1{,}54 . 10^{-4}$	$2{,}31 . 10^{-8}$
Kohlrausch	Z. für phys. Chem. 44 (1903) 225 50 (1905) 354	18°	„	$1{,}4 . 10^{-4}$	$2{,}00 . 10^{-8}$
Noyes und Kohr	Z. für phys. Chem. 42 (1903) 342	25°	Gravimetrisch	$1{,}89 . 10^{-4}$	$3{,}57 . 10^{-8}$
Haehnel	Dissertation	35°	„	$2{,}23 . 10^{-4}$	$4{,}97 . 10^{-8}$
			Maßanalytisch	$2{,}21 . 10^{-4}$	$4{,}88 . 10^{-8}$

Demnach ergibt sich unter Zugrundelegung von $L'_{35}{}^{0} = 4{,}92 . 10^{-8}$ das Löslichkeitsprodukt von Silbermonochromat:

$$L_{35}{}^{0} = 1{,}77 . 10^{-11}.$$

2. Das Löslichkeitsprodukt des Silberbichromats.

Die Formel des Silberbichromats ist $Ag_2Cr_2O_7$ und seine Löslichkeit wird dementsprechend durch die Gleichung bestimmt:

$$[Ag^{\cdot}]^2 [Cr_2O_7''] = L_2.$$

Diese Größe ist nun nach keiner der für Silbermonochromat angegebenen Methoden bestimmbar, eine Tatsache, welche in dem Zerfall des Salzes nach Gleichung (2) S. 19 ihre Begründung findet. Wenn es sich lediglich um das Dissoziationsgleichgewicht zwischen $Ag^{\cdot}$-Ionen und Cr_2O_7''-Ionen handelte, so ständen einer Bestimmung von L_2 keine Schwierigkeiten entgegen. Nun wird aber durch den Zerfall des Bichromations in CrO_3 und CrO_4'' sofort eine Komplikation der Sachlage insofern herbeigeführt, als das CrO_4'' mit dem vorhandenen $Ag^{\cdot}$-Ion zu Monochromat zusammentritt. Nun wäre ja in einem solchen System, welches lediglich Ag_2CrO_4, $Ag_2Cr_2O_7$ und CrO_3 in Lösung, und die beiden Silbersalze als Bodenkörper enthielte, die Bestimmung des gesuchten Wertes unbedenklich durchführbar, wenn man nur den Silbergehalt und den Chromsäuretiter der Lösung kennt. Es tritt aber eine neue Schwierigkeit auf durch die in Gleichung (3) und (4) S. 20 wiedergegebenen Reaktionen des Chromtrioxyds mit dem Wasser. Lösbar ist das

Problem dann, wenn das durch festes Monochromat, festes Bichromat und Wasser bedingte Gleichgewicht das jedenfalls abgespaltene Chromsäureanhydrid in solcher Verdünnung enthält, daß wir es quantitativ als Bichromsäure betrachten können, welche vollständig in ihre Ionen gespalten ist. Das, was daher für die Beantwortung der Frage grundlegend ist, muß eine Untersuchung des Gleichgewichtes sein, welches durch Silbermonochromat, Silberbichromat und Chromsäure in wässriger Lösung definiert wird, wobei es also zunächst darauf ankommt, festzustellen, in welchem Betrage titrierbare Chromsäure neben $Ag^{\cdot}$-Ionen vorhanden ist. Da sich, wie vorhin erwähnt, aus Silberbichromat in wässriger Lösung unter Abspaltung von CrO_3 stets Ag_2CrO_4 bildet[1]), so ist die einzige Substanz, die zur Untersuchung benötigt wird, $Ag_2Cr_2O_7$.

Über die Art und die Möglichkeit der Herstellung von Silberbichromat herrschten bis vor kurzem weit auseinandergehende Meinungsdifferenzen. Schulerud gibt als Rezept für die Bereitung des reinen Salzes die einfache Vermischung zweier Lösungen von $AgNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ an[2]). Im Gegensatz dazu wird von Jäger und Krüss (l. c.) behauptet, daß der Stoff in reiner Form überhaupt nicht darzustellen sei und daß jedes Präparat stets Monochromat beigemengt enthalte. Authenrieth bestätigte bezüglich der vor ihm angewandten Darstellungsweisen die Ansicht von Jäger und Krüß und gab zugleich selbst eine Reihe von Methoden an,

[1]) Authenrieth, Ber. Bd. XXXV (1902) 2058. Jäger und Krüss, Ber. Bd. XXII (1889) S. 2050.

[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. Bd. 19 (1879) S. 36.

welche das Salz in reiner Form liefern[1]). Der Weg, den ich im Anschluß an Authenrieth einschlug, ist folgender: Circa 5 g $AgNO_3$ und 5 g CrO_3 wurden in einem Liter Wasser aufgekocht, wobei eine ganz klare Lösung entstand, aus der beim Erkalten glänzende, in ihrem Aussehen etwas an Jod erinnernde Schuppen herauskristallisierten. Diese wurden abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die Analyse, in welcher das Chromat als Cr_2O_3, das Silber als AgCl gewogen wurde, ergab folgende Werte:

Ag. ber. 49,9 %	Cr. ber. 24,1 %
gef. 49,6 %	gef. 24,2 %.

Mit dem so gewonnenen Silberbichromat führte ich die folgenden Versuche und zwar im Thermostaten bei 35° aus.

1. $Ag_2Cr_2O_7$ wurde mit Wasser zusammengebracht und geschüttelt. Sehr bald färbte sich die Lösung kräftig gelb infolge der schon mehrfach erwähnten Reaktion

$$Ag_2Cr_2O_7 = Ag_2CrO_4 + CrO_3.$$

Da es darauf ankam, zu wissen, in welchem Betrage die abgespaltene Chromsäure neben den festen Silbersalzen beständig ist, wurde die Lösung von Zeit zu Zeit jodometrisch auf ihren Chromgehalt geprüft. Im allgemeinen ergab sich dabei folgendes: Der Chromgehalt der Lösung steigt innerhalb mehrerer Tage langsam an zu einem Werte, der sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr ändert, und der deshalb als Gleichgewichtskonzentration anzusehen ist. Geht man

[1]) Authenrieth, Ber. Bd. 35 (1902) 2057. Vergl. auch Otto Mayer, Ber. Bd. 36 (1903) 1740.

mit der Verdünnung soweit, daß schließlich alles Silberbichromat aufgebraucht ist, so tritt natürlich ein sofortiger Abfall dieser Größe ein. Während des ganzen Prozesses bekommt der zuerst metallisch glänzende Bodenkörper immer mehr ein braunrotes, erdiges Aussehen, d. h. das Bichromat verwandelt sich in Monochromat. Die Resultate lassen sich am besten an einer Tabelle demonstrieren:

Tabelle 7.

	Zeit in Stunden	$[CrO_3]$	
$Ag_2Cr_2O_7$ mit H_2O bei 35° geschüttelt	24	0,0213	
„	48	0,0213	a
„	72	0,0213	
„	154	0,0213	
Verdünnt u. weiter geschüttelt	157	0,0267	
„	226	0,0267	
„	250	0,0290	b
„	322	0,0283	
„	394	0,0297	
„	418	0,0303	
„	514	0,0240	
Mit frischem $Ag_2Cr_2O_7$ versetzt	538	0,0273	c
„	636	0,0300	
Verdünnt u. weiter geschüttelt	765	0,0227	
„	856	0,0146	
„	996	0,0083	d
„	1016	0,0043	
„	1060	0,0025	

Diese Tabelle ist der Typus für eine größere Anzahl von Versuchsreihen, welche im wesentlichen alle dasselbe Bild zeigen. Folgendes ist als nähere Erklärung noch hinzuzufügen: Die in der Tabelle unter dem Buchstaben a zusammengefaßten Werte repräsentieren eine merkwürdige Tatsache, welche nur in vier Fällen beobachtet werden konnte. In diesen vier Reihen stellte sich vor der ersten Verdünnung eine konstante Konzentration ein, die aber schon wenige Stunden nach erfolgter Verdünnung sich änderte, um auf die höhere endgültige Gleichgewichtskonzentration zu steigen. Wegen der außerordentlichen Schärfe dieses Umschlags sind die Anfangswerte dieser vier Reihen in Tabelle 8 zusammengestellt; die Konzentrationen sind auf die der Chromsäure entsprechenden Mengen Jod bezogen.

Tabelle 8.

Zeit in Stunden	1. Reihe $3.[CrO_3]$	2. Reihe $3.[CrO_3]$	3. Reihe $3.[CrO_3]$	4. Reihe $3.[CrO_3]$
24		0,064	0,064	0,064
28	0,050	0,064	0,064	0,064
72		0,064	0,064	0,064
132	0,055			
144		0,064	0,064	
154				0,064
156	0,062			
178				V[1]) 0,082
180	0,062			
184		V[1]) 0,082	V[1]) 0,082	
204	V[1]) 0,084			

[1]) V ist der nach der ersten Verdünnung gemessene Wert.

Die Ursache dieses sonderbaren Verhaltens vermochte ich nicht zu ergründen. Man könnte vielleicht daran denken, daß sich unter gewissen Bedingungen zunächst eine labile Zwischenstufe zwischen Monochromat und Bichromat bilden kann, welche durch die Verdünnung aufgehoben wird und vorher für die Chromsäurekonzentration der Lösung bestimmend ist. Der Endwert für die Gleichgewichtskonzentration wurde aus den unter b zusammengefaßten Bestimmungen als Mittelwert errechnet. Wenn auch in den einzelnen Reihen die Zahlenwerte etwas oszillieren, so sind doch die Mittelwerte in allen Fällen gleich. Da es keinen Zweck hat, die langen Tabellen ausführlich wiederzugeben, so sollen nur die aus jeder Reihe berechneten Mittelwerte für die Chromsäurekonzentration sowie die in einigen Fällen durch Titration mit Rhodanammonium festgestellten Silberkonzentrationen wiedergegeben werden (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9.

Reihennummer	$[CrO_3]$	$[Ag^{\cdot}]$
1	0,029	
2	0,030	
3	0,029	
4	0,029	
5	0,029	
6	0,029	0,0080
7	0,029	0,0080
8	0,029	0,0075
9	0,029	0,0080

2. $Ag_2Cr_2O_7$ wurde mit Wasser gekocht und dann in einer Schüttelflasche bei 35° geschüttelt. Gleich nach dem Kochen besaß der Chromgehalt der Lösung einen Wert von 0,095; er sank aber bald darauf ab auf den früher gefundenen Wert 0,029, der 4 Wochen hindurch kontrolliert wurde und während dieser Zeit konstant blieb.

3. Soll die gefundene Konzentration 0,029 eine Gleichgewichtsgröße sein, so ist damit die Forderung ausgesprochen, daß sich derselbe Wert einstellen muß, wenn man von der anderen Seite des Gleichgewichts, also von Ag_2CrO_4 und CrO_3 ausgeht. Diese Forderung zeigt sich nun tatsächlich erfüllt. In einem Falle wurde das Monochromat dadurch hergestellt, daß durch fortwährende Verdünnung eines unter 1 beschriebenen Systems das Bichromat gänzlich aufgebraucht wurde, so daß der Chromsäuretiter nur noch 0,013 betrug. Ein Zusatz von CrO_3 erhöhte den Wert im Augenblick auf 0,069. Nach 150stündigem Schütteln war er wieder auf 0,031 gesunken. In einem anderen Falle wurde der Versuch mit gefälltem Monochromat wiederholt, was zu derselben Größe für die Chromsäurekonzentration führte. Der Umstand, daß die von dieser Seite erhaltene Zahl etwas höher liegt als im anderen Fall, ist leicht erklärlich, da es schwierig ist, ganz reines Chromtrioxyd herzustellen, da namentlich einige Verunreinigungen von Alkalibichromaten nur mit Mühe entfernt werden können. Von dieser Reinigungsarbeit wurde jedoch abgesehen, da es ja nur darauf ankam, zu zeigen, daß sich CrO_3 und Ag_2CrO_4 bei höheren Chromsäurekonzentrationen vereinigen und dem von der Bichromatseite hergefundenen Gleichgewicht zustreben.

In kurzer Zusammendrängung lassen sich die Resultate der eben durchgeführten Untersuchung folgendermaßen formulieren: Es gibt nur eine Konzentration von Chromsäure, die mit Silbermonochromat und Silberbichromat zusammen im Gleichgewicht sein kann. Sie wurde bei 35° zu 0,029 Mol Cr pro Liter gefunden. Bringt man also $Ag_2Cr_2O_7$ mit $CrO_3 > 0{,}029$ zusammen, so wird nichts passieren; in einer Lösung von $CrO_3 < 0{,}029$ dagegen wird es sich solange in der bekannten Weise zersetzen, bis die Gleichgewichtskonzentration an Cr in der Lösung erreicht ist. Silbermonochromat wird, wenn man es mit $CrO_3 > 0{,}029$ zusammenbringt, unter Bildung von Bichromat den Titer der Lösung bis auf den konstanten Wert heruntersetzen. In einer Lösung von $CrO_3 < 0{,}029$ wird es sich zum kleinen Teil in Form von Bichromat lösen, jedoch in so kleinen Mengen, daß dieses nicht ausfallen kann. Über L_2, das Löslichkeitsprodukt des Silberbichromats, dessen Bestimmung ja den Zielpunkt dieses Abschnittes bildet, ist nach dem Vorangegangenen folgendes auszusagen: Die dem Gleichgewichtszustande entsprechende $Ag^{\cdot}$-Konzentration (0,008) ist praktisch ganz auf Rechnung des Bichromats zu setzen, da die auf das vorhandene CrO_4'' entfallende Menge von $Ag^{\cdot}$ nicht größer ist als

$$2[CrO_4''] = 2 \cdot \frac{1{,}77 \cdot 10^{-11}}{(0{,}008)^2} = 5{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

Setzen wir voraus, daß alles in der Lösung befindliche CrO_3 in der Form vollkommen dissoziierter Bichromsäure ($H_2CrO_7 \rightarrow 2H^{\cdot} + Cr_2O_7''$) vorliegt (und bei dieser Verdünnung dürfen wir das annehmen), so ist die Konzentration der Bichromatanionen gleich der Hälfte des

Gleichgewichtswertes zu setzen, also gleich 0,0145 und es wird als Maximalwert

$$L_2 = [Ag^{\cdot}]^2\ [Cr_2O_7''] = (0{,}008)^2\ (0{,}0145)$$
$$= 9{,}3 \cdot 10^{-7}.$$

Dieser Wert stimmt in Anbetracht dessen, daß er für 35 ° gilt, recht gut mit dem bei 25 ° gefundenen Wert von Sherrill[1]) überein, welcher $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ beträgt.

Dem von mir gefundenen Löslichkeitsprodukt L_2 des Silberbichromats liegt die Annahme zugrunde, daß alles Chrom, welches nicht dem $Ag^{\cdot}$ als Bichromatanion gegenübersteht, in Form freier, dissoziierter $H_2Cr_2O_7$ vorliegt. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich und kann deshalb für die Berechnung von L_2 als gültig voraus gesetzt werden. Aber selbst wenn wir diese Frage noch ganz offen lassen wollten, so ergibt sich aus den gefundenen Daten eine Folgerung von Wichtigkeit: Ist wirklich alles (nicht nur das infolge des Gesetzes der Elektroneutralität durch die $Ag^{\cdot}$-Konzentration bestimmte) Chrom in Form von Cr_2O_7'' vorhanden, so ist CrO_4'' (im Hinblick auf L_1) $= 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ und $Cr_2O_7'' = 1{,}45 \cdot 10^{-2}$, das Verhältnis beider also

$$\frac{[CrO_4'']}{[Cr_2O_7'']} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-7}}{1{,}45 \cdot 10^{-2}} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}.$$

Ist aber nur soviel Cr_2O_7'' vorhanden, als wenigstens nach der Gleichung

$$Ag_2Cr_2O_7 = 2\ Ag^{\cdot} + Cr_2O_7''$$

in der Lösung existieren muß, so würde die Bichromationenkonzentration gleich der Hälfte der Silberionen-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. XXIX (1907) S. 141.

konzentration, also gleich $4 \cdot 10^{-3}$ werden, und das Verhältnis wäre

$$\frac{[CrO_4''']}{[Cr_2O_7'']} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 10^{-3}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Das heißt aber nichts anderes als dies: Auf jeden Fall ist in den untersuchten Lösungen das Verhältnis von CrO_4''' zu Cr_2O_7'' ganz im Sinne eines großen Überschusses an Bichromation fixiert.

III. Die Oxydationskraft des Braunsteins.

Daß Braunstein vielen Stoffen gegenüber als energisches Oxydationsmittel wirkt, ist eine bekannte Tatsache. Es ist klar, daß solche Oxydationsvorgänge nicht quantitativ verlaufen, sondern zu meßbaren Gleichgewichten führen müssen, wenn man nur die Versuchsbedingungen passend wählt. Hat sich nun ein Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und den anderen Teilnehmern der Reaktion eingestellt, so ist man unter Umständen in der Lage, Aussagen über die oxydierende Kraft des Oxydes zu machen, d. h. sein Potential anzugeben. Wenn es sich etwa um das Oxyd des vierwertigen Mangans handelt, welches infolge seiner oxydierenden Fähigkeit in zweiwertiges Mangan übergeht, so haben wir den Vorgang

$$Mn^{IV} \rightarrow Mn^{II} + 2 \oplus,$$

der schließlich zu einem bestimmten Verhältnis $Mn^{IV} : Mn^{II}$ führen wird. Wenn wir nun damit eine andere Reaktion kuppeln, vermöge welcher ein niederwertiges Ion durch Aufnahme der von dem Mn^{IV} abgegebenen

positiven Ladungen in ein höherwertiges Ion übergehen kann, so ist der entsprechende Vorgang:

$$o + n \oplus \rightarrow i$$

wenn o und i die beiden Wertigkeitsstufen bezeichnen. Auch hier muß ein konstantes Verhältnis i : o erreicht werden. Das entsprechende Potential der beiden Vorgänge wird, wie im ersten Teile ausgeführt, durch die Nernstsche Formel veranschaulicht:

$$\varepsilon_{Mn^{IV} \rightarrow Mn^{II}} = \varepsilon_N + \frac{RT}{2} \ln \frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{II}]}$$

und

$$\varepsilon'_{i \rightarrow o} = \varepsilon'_N + \frac{RT}{n} \ln \frac{[i]}{[o]}$$

Im Falle des chemischen Gleichgewichts sind alle Potentiale in der Lösung gleich; es wird

$$\varepsilon_N + \frac{RT}{2} \ln \frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{II}]} = \varepsilon'_N + \frac{RT}{n} \ln \frac{[i]}{[o]}$$

Das heißt: Die Tendenz des Mn^{IV}, unter Abgabe zweier positiver Ladungen in Mn^{II} überzugehen, ist eben so groß, wie die Tendenz des i, unter Abgabe von n positiven Ladungen in o überzugehen. Wäre das nicht der Fall, so müßte je nach dem Überwiegen der ersten oder der zweiten Tendenz die Reaktion weitergehen oder im umgekehrten Sinne verlaufen. Es ist also

$$\varepsilon_N = \varepsilon'_N + \frac{RT}{n} \ln \frac{[i]}{[o]} - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{II}]}.$$

Gelingt es nun, die unter dem Logarithmus stehenden Konzentrationen zu bestimmen oder zu berechnen, so läßt sich, wenn ε_N bekannt ist, auch der Wert für ε'_N, d. h. das Oxydationspotential des Manganoxydes angeben.

Der Wunsch, diesen Wert für MnO_2 zu bestimmen, bildete den Ausgangspunkt und das Leitmotiv der folgenden Untersuchung. Daß ein exakter und einwandsfreier Wert bis jetzt nicht gefunden wurde, rechtfertigt sich dadurch, daß sich der Vorgang, welcher mir das gewünschte Resultat liefern sollte, gegen meine Erwartung als äußerst kompliziert herausstellte und zwar als kompliziert in jeder Weise: in bezug auf seine Abhängigkeit von den äußeren Umständen sowie vom Ausgangsmateriale, in bezug auf seine Geschwindigkeit und sogar hinsichtlich des qualitativen Verlaufs der Reaktion. Immerhin glaube ich, die wichtigste Vorarbeit getan zu haben, und hoffe, auf Grund der bis jetzt gefundenen Ergebnisse in einiger Zeit das Problem definitiv lösen zu können. Da es also bis jetzt noch nicht möglich ist, die Entwicklung des Problems von einem zusammenfassenden Gesichtspunkte aus zu geben, so möchte ich sie bis zu ihrem gegenwärtigen Stand im wesentlichen historisch darstellen.

Auf Grund der diesen Abschnitt einleitenden Überlegungen glaubte ich auf folgende Weise zum Ziele zu kommen: Bringt man MnO_2 mit einem Jodid in saurer Lösung zusammen, so wird das Jodion zu freiem Jod oxydiert:

$$MnO_2 + 4\ H^{\cdot} + 2\ J' = Mn^{\cdot\cdot} + 2\ H_2O + J_2.$$

Dies wäre ein Vorgang, der unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes und der Nernstschen Theorie durch die oben gegebene Formel zu einem Ausdruck für das Braunsteinpotential ε_N (Braunstein) führen kann. Wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, ist ε_N(Braunstein) durch das Verhältnis von $[H^{\cdot}]^4$ zu $[Mn^{\cdot\cdot}]$ bestimmt. Die Kon-

zentration des in der Lösung befindlichen vierwertigen wird Mangans durch die der Säure bestimmt, so daß seine oxydierende Kraft nunmehr lediglich von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt ε_N (Braunstein) läßt sich nun mit Hilfe des bekannten Jodpotentials

$$\varepsilon_N \text{ (Jod)} = \varepsilon - 0{,}0295 \log \frac{[J_2]}{[J']^2}$$

berechnen:

$$\varepsilon_N \text{ (Braunstein)} = \varepsilon_N \text{ (Jod)} - 0{,}0295 \log \frac{[H^{\cdot}]^4[J']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}.$$

Der Wert unter dem Logarithmus ist aber nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante der oben angegebenen Reaktion. Diese Konstante k war also zunächst zu bestimmen. Wenn sich die Reaktion wirklich in der angenommenen Weise abspielt, so sind die einzelnen Faktoren der Gleichung auf folgende Weise zu bestimmen bezw. zu berechnen:

Das Jod läßt sich mit Thiosulfat titrieren.

Die J'-Ionen können dadurch festgelegt werden, daß man ein schwerlösliches Jodid gegenwärtig hält. Ich wählte zu diesem Zwecke Silberjodid.

Die $Mn^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen lassen sich aus der Reaktionsgleichung unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes für J_2 und aus den Anfangskonzentrationen berechnen.

Bei der Wahl der anzuwendenden Säure stellte sich nur Salzsäure als brauchbar heraus. Ein Versuch mit Schwefelsäure lieferte überhaupt keine meßbaren Mengen von freiem Jod, was begreiflich ist, da Ag_2SO_4 eine relativ große Löslichkeit hat. Infolgedessen kann zwar die Reaktion einsetzen, sie wird aber durch eine gewaltige Zurückdrängung der J'-Konzentration bereits

im Anfang zum Stillstand kommen. Eine größere Menge von Cl'-Ionen dagegen schlägt die entstehenden Silberionen sofort als AgCl nieder und bietet außerdem den Vorteil, daß man infolge der gut bekannten Löslichkeitsprodukte des Silberchlorids und des Silberjodids sehr bequem die Gleichgewichtskonzentrationen für $Ag^{\cdot}$ und damit für J' berechnen kann. Geht man also von einem System aus, daß eine bekannte Konzentration von $MnCl_2$ und HCl in der Lösung, außerdem MnO_2 und AgJ als Bodenkörper enthält, so müssen die Endkonzentrationen folgende sein: Ist J die durch Titration gefundene Konzentration des freien Iods, so wird, wenn die Anfangswerte mit dem Index a, die Endwerte mit e bezeichnet werden

$$[H^{\cdot}]_e = [H^{\cdot}]_a - 2\,[J]$$
$$[Mn^{\cdot\cdot}]_e = [Mn^{\cdot\cdot}]_a + \tfrac{1}{2}\,[J]$$
$$[Cl']_e = 2\,[Mn^{\cdot\cdot}]_e + [H^{\cdot}]_e$$
$$[J']_e = \frac{L_{AgJ} \cdot (Cl')_e}{A_{(AgCl)}},$$

worin L den Wert der betreffenden Löslichkeitsprodukte bezeichnet.

Ein wesentliches Erfordernis ist natürlich, daß die Konzentration des freien Jods in der Lösung nicht den Sättigungswert erreicht; es wurde deshalb eine Löslichkeitsbestimmung von Jod in reinem Wasser gemacht, welche bei 25 ° den Wert 0,0037 Mol pro Liter ergab.

In einer Reihe von Vorversuchen überzeugte ich mich, daß die brauchbaren Konzentrationen für $H^{\cdot}$-Ionen etwa zwischen 0,0005 und 0,05 liegen, da unterhalb jener sich kein Jod ausscheidet, oberhalb dieser bereits in ganz kurzer Zeit Jodsättigung eintritt.

Die ersten Versuche wurden mit technischem, d. h. käuflichem Braunstein, vorgenommen. Es wurden etwa 2 g davon mit ungefähr $^1/_2$ g AgJ, welches durch Ausfällen von J' aus Jodkaliumlösung vermittels $AgNO_3$ dargestellt wurde, in Lösungen von wechselndem $Mn^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Gehalt bei 25° im Thermostaten geschüttelt. Das Ergebnis war dies: Bereits nach wenigen Stunden hatte sich die Lösung gelb gefärbt. Nach vier Tagen wurde titriert. Um zu verhindern, daß etwa fein verteilter Braunstein das Resultat fälschte, wurde die Lösung durch ein Asbestfilter in eine Pipette, an deren unteren Mündung es angebracht war, hineingesaugt. Um einen event. Verlust durch Verdampfen des Jods zu vermeiden, wurde eine mit bekannter Thiosulfat-Lösung beschickte Waschflasche hinter die Pipette geschaltet. Diese Vorsichtsmaßregel war allerdings in den meisten Fällen unnötig, da, wie ich feststellte, bei langsamem Saugen und bei mittleren Jodkonzentrationen keine meßbaren Mengen des Halogens verdampfen. Nun ergaben alle Werte, die aus den nach viertägigem Schütteln gefundenen Jodmengen berechnet wurden, ganz leidliche Konstanten. Wurde nach dem Öffnen weiter geschüttelt, so ging der Jodtiter außerordentlich schnell in die Höhe, überschritt bald die Sättigungskonzentration und von irgend einer Konstanz der Werte war keine Rede mehr. Die Schuld an diesem nachträglichen Ansteigen gab ich vorläufig der Einwirkung der Luft auf das System und ich glaubte in den nach vier Tagen erreichten Werten bereits die gewünschte Zahl erhalten zu haben. In Tabelle 10 S. 49 gebe ich die Werte wieder.

Diese Zahlen machen auf den ersten Blick den Eindruck ganz brauchbarer Befunde. Etwas verdächtig erschienen mir aber gewisse Beobachtungen, die ich zuweilen machte, Beobachtungen, welche zwar fast abenteuerlich aussehen, die aber dennoch erwähnt werden müssen, weil ich nach meinen späteren Erfahrungen Grund für die Annahme zu haben glaube, daß sie sich erklären lassen werden, sobald der Mechanismus der ganzen Reaktion aufgedeckt sein wird. Es ist mir wiederholt aufgefallen, daß Lösungen mit ziemlich dunkler Jodfarbe einen kleineren Titer zeigten als helle Lösungen. In Versuch 31 (siehe Tabelle) ist es ferner vorgekommen, daß eine in jeder Beziehung gleichartige Parallellösung absolut farblos blieb. Daß zwei Versuche (54 und 55) bei einer von vornherein zugefügten größeren Menge von KCl keine wesentlichen Abweichungen von den übrigen Werten zeigten, mag nebenbei erwähnt werden.

Um zu untersuchen, ob vielleicht die Qualität des Braunsteins einen Einfluß auf das Endresultat ausübt, wurden die Versuche noch einmal mit einem Präparat wiederholt, das durch $KClO_3$ aus einer stark salpetersauren $Mn(NO_3)_2$-Lösung gefällt und bei 120° getrocknet worden war. Dieser Braunstein enthielt 77 % MnO_2, während der technische nur einen Gehalt von 46 % aufwies. Das Ergebnis war, daß in kürzerer Zeit im Durchschnitt mehr Jod abgeschieden wurde, daß also vermutlich die Konstante eine kleinere Größenordnung zeigen würde. An diesem Resultat wäre an und für sich nichts merkwürdiges; es ist im Gegenteil recht plausibel, daß der so gewonnene voluminöse und fein verteilte Braunstein eine andere Modifikation mit

einem höheren Sauerstoffdruck darstellt. Was aber die gefundenen Zahlen in eine etwas zweifelhafte Beleuchtung bringt, ist der Umstand, daß außer den früher bemerkten Unregelmäßigkeiten hier noch eine neue bemerkbar wurde. Um nämlich ein vielleicht schädliches Öffnen der Flaschen zu vermeiden, wurden für jeden

Tabelle 10.

Versuchsnummer	Zeit in Tagen	$[H^{\cdot}]_a$	$[Mn^{\cdot\cdot}]_a$	$[J]$(titriert)	$K = \frac{[H^{\cdot}]^4 [J']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}$
31	4	0,0219	—	$1{,}8 . 10^{-3}$	$1{,}4 . 10^{-17}$
24b	4	0,0219	0,0038	$8{,}0 . 10^{-4}$	$3{,}0 . 10^{-17}$
29	4	0,0219	0,0038	$9{,}0 . 10^{-4}$	$3{,}4 . 10^{-17}$
28	4	0,0219	0,0155	$1{,}2 . 10^{-3}$	$3{,}4\ 10^{-17}$
30	4	0,0219	0,0194	$9{,}5 . 10^{-4}$	$3{,}1 . 10^{-17}$
26	4	0,0219	0,0388	$4{,}0 . 10^{-4}$	$5{,}4 . 10^{-17}$
24a	4	0,0219	0,0971	$2{,}0 . 10^{-3}$	$1{,}6 . 10^{-17}$
25	4	0,0219	0,1944	$2{,}2 . 10^{-3}$	$2{,}5 . 10^{-17}$
54	4	0,0109	0,0388	$5{,}1 . 10^{-4}$	$1{,}5 . 10^{-17}$
55	4	0,0153	0,0388	$1{,}9 . 10^{-3}$	$1{,}2 . 10^{-17}$
26	4	0,0219	0,0388	$4{,}4 . 10^{-4}$	$5{,}4 . 10^{-17}$
23	3	0,0234	0,0363	$1{,}0 . 10^{-3}$	$4{,}2 . 10^{-17}$

Versuch zwei parallele Lösungen angesetzt, die zu verschiedenen Zeiten titriert wurden. Da stellte sich nun heraus, daß gleich konzentrierte Ausgangslösungen bei längerem Schütteln manchmal zunehmen, was verständlich ist, manchmal aber scheinbar abnehmen. Die Verschiebungen, welche dadurch die Größe der Kon-

stanten erleidet, ist nicht bedeutend; immerhin sind die Differenzen zwischen den einzelnen Titrationen so groß, daß man sie unmöglich für Versuchsfehler erklären kann, und somit auch nicht berechtigt ist, die Mittelwerte als Endresultat zu betrachten. In Tabelle 11 ist diese Reihe zahlenmäßig zusammengestellt.

Tabelle 11.

Versuchsnummer	Zeit in Tagen	$[H^{\cdot}]_a$	$[Mn^{\cdot\cdot}]_a$	$[J]$ (titriert)	$K = \frac{[H^{\cdot}]^4 [J']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}$
84	3	0,0153	0,0388	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-19}$
85	4	0,0153	0,0388	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{-19}$
86	3	0,0109	0,0388	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-19}$
87	4	0,0109	0,0388	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-19}$
97	7	0,0055	0,0388	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$
98	10	0,0055	0,0388	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-19}$
99	7	0,0022	0,0388	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$9{,}7 \cdot 10^{-20}$
100	10	0,0022	0,0388	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$

Unter der Annahme, daß die Oxydation in der vorausgesetzten Weise verläuft, und unter der weiteren Annahme, daß die gefundenen K-Werte Gleichgewichtskonstanten darstellen oder doch wenigstens nicht allzuweit von dieser Bedeutung entfernt sind, würde das Normalpotential des Braunsteins zwischen 1,1 V und 1,2 V liegen, wenn man es auf die Wasserstoffelektrode bezieht[1]). (Siehe Tabelle 12.)

[1]) Als Jodnormalpotential diente der von Abegg und Maitland bestimmte Wert $\varepsilon_c = 0{,}3415$. — Z. f. Elektrochem., Bd. XII (1906), S. 263.

Tabelle 12.

Versuchsnummer	a. Technischer Braunstein $K = \frac{[H^{\cdot}]^4 [J^{\prime}]^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}$	$N\varepsilon_B = N\varepsilon_J - \frac{RT}{2} \ln K$	Versuchsnummer	b. Gefällter Braunstein $K = \frac{[H^{\cdot}]^4 [J^{\prime}]^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}$	$N\varepsilon_B = N\varepsilon_J - \frac{RT}{2} \ln K$
31	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$	1,121	84	$3{,}4 \cdot 10^{-19}$	1,169
24b	$3{,}0 \cdot 10^{-17}$	1,112	85	$1{,}9 \cdot 10^{-19}$	1,176
29	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$	1,110	86	$2{,}9 \cdot 10^{-19}$	1,171
28	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$	1,110	87	$1{,}5 \cdot 10^{-19}$	1,179
30	$3{,}1 \cdot 10^{-17}$	1,111	97	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$	1,183
26	$5{,}4 \cdot 10^{-17}$	1,104	98	$2{,}7 \cdot 10^{-19}$	1,172
24a	$1{,}6 \cdot 10^{-17}$	1,119	99	$9{,}7 \cdot 10^{-20}$	1,185
25	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$	1,114	100	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$	1,183
54	$1{,}5 \cdot 10^{-17}$	1,120			
55	$1{,}2 \cdot 10^{-17}$	1,124			
23	$4{,}2 \cdot 10^{-17}$	1,107			

Ein Kriterium für diese Potentialwerte kann man bekommen, wenn man die soeben besprochenen Versuche wiederholt, mit dem Unterschied, daß man AgBr statt AgJ anwendet. Man kann auf diese Weise ε_N (Braunstein) durch das bekannte Brompotential zum Ausdruck bringen:

$$\varepsilon_N(\text{Braunstein}) = \varepsilon_N(\text{Brom}) - 0{,}0295 \log \frac{[H^{\cdot}]^4 [Br']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][Br_2]}.$$

Die Messungen wurden in genau derselben Weise vorgenommen wie früher und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Zunächst wurde wieder die Löslichkeit des Broms in Wasser bestimmt und zu 31,61 g pro Liter gefunden[1]). Die übrigen Resultate sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Hier läßt sich also nicht der scharfe Unterschied zwischen den beiden Braunsteinqualitäten konstatieren. Dafür weisen die Zahlen in einer und derselben Reihe größere Differenzen auf. Im allgemeinen liegen die Potentiale etwas höher als in der Jodidreihe. Da bei den Versuchen mit AgBr viel größere HCl-Konzentrationen angewendet werden müssen (bei einem Säuretiter 0,04 bekommt man selbst nach 6tägigem Schütteln kein Brom), so könnte man auf den Gedanken verfallen, daß der große Überschuß an Cl'-Ionen irgend einen Einfluß haben könnte. Nun stimmen aber gerade die Versuche mit den größten Cl'-Konzentrationen am besten mit denen der Jodidreihe überein.

Die bisher besprochenen mit AgJ und AgBr angestellten Untersuchungen wurden noch sehr oft mit verschiedenen Variationen der Bedingungen wiederholt.

[1]) Vgl. Mac Lauchlan, Z. f. phys. Chem., Bd. 44, S. 617.

Es wäre jedoch trotz des großen Aufwandes an Zeit, den sie gekostet haben, zwecklos, ihnen eine längere

Tabelle 13.

Versuchsnummer	Zeit in Tagen	$[H^{\cdot}]_a$ [1]	[Br] titriert	$k = \frac{[H^{\cdot}]^4 [J']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][J_2]}$	ε_N (Braunstein)
a. Technischer Braunstein					
68	6	0,1095	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,229
69	8	0,1095	$2{,}07 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,231
70	14	0,2180	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	1,192
71	13	0,2180	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	1,192
75	6	0,2430	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,191
76	8	0,2430	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,191
77	6	0,4050	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	1,161
78	8	0,4050	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,156
82	4	1,6215	$47{,}28 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	1,213
b. Gefällter Braunstein					
90	10	0,1622	$2{,}66 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,220
91	13	0,1622	$9{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	1,226
92	10	0,2432	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,167
93	13	0,2432	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	1,180
94	10	0,8108	$11{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$	1,115
95	13	0,8108	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-1}$	1,112

Besprechung zu widmen, da sie den ersten Beobachtungen gegenüber keinen Fortschritt brachten, sondern im Gegenteil die erwähnten Unregelmäßigkeiten

[1] $[Mn^{\cdot\cdot}]_a$ ist in No. 82 = 0,00 in allen anderen Fällen = 0,0388.

noch schärfer hervortreten ließen. Namentlich dies eine fiel mir auf, daß die Jodkonzentrationen in der Lösung oft bedeutend größer gefunden wurden als der Sättigungswert beträgt, viel zu groß, als daß man von einer Übersättigung reden könnte.

Diesen mannigfachen Störungen auf die Spur zu kommen, war also die Aufgabe, die vor der weiteren Verfolgung des eigentlichen Problems zu lösen war. Auf zwei Fragen mußte eine Antwort gefunden werden, nämlich erstens: Wie kommt es, daß eine Lösung einen kleineren Titer haben kann, als eine Parallellösung, die eine kürzere Zeit zur Einstellung hatte? — und zweitens: Was ist der Grund dafür, daß so oft Jodkonzentrationen gefunden werden, die über dem Sättigungspunkt des Jods liegen?

Was die zweite Frage anlangt, so könnte man an zwei Erklärungsmöglichkeiten denken, welche auch in der Tat beide zutreffen. Zunächst liegt der Gedanke nahe, daß sich Jod in einer konzentrierteren $MnCl_2$-Lösung mehr als in reinem Wasser löst. Um dies zu konstatieren, wurde etwas gut gereinigtes Jod mit einer Lösung, die an Manganchlorür 1,101-n war, 12 Tage lang geschüttelt. Die Lösung färbte sich tief dunkel und ergab einen Jodtiter von $6{,}23 . 10^{-3}$. Ein so großer Überschuß läßt sich nur durch chemische Bindung erklären. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß sich auch bei der vorliegenden Reaktion entweder Polyjodid oder ein höheres Manganjodid bildet. Für eine solche Anlagerung wäre natürlich in der Rechnung keine Änderung der $H^{\cdot}$-Konzentration einzusetzen.

Eine andere Möglichkeit ist die, daß Braunstein das J' nicht nur bis zu freiem Jod, sondern noch höher zu

Jodation oxydiert. Daß dies der Fall ist, geht aus folgendem hervor: Eine Lösung, in der $[H^{\cdot}]_a = 0{,}0203$, $[Mn^{\cdot\cdot}]_a = 0{,}5505$ betrug, wurde mit gefälltem Braunstein und Silberjodid 21 Tage lang geschüttelt und lieferte dann einen Jodtiter $= 6{,}93 . 10^{-3}$ (143). Eine Probe dieser Lösung wurde so oft mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, bis dieser farblos blieb und die wasserklare Lösung keine Blaufärbung mit Stärke mehr zeigte. Diese, wie gesagt, absolut farblose Flüssigkeit wurde beim Versetzen mit Jodkali oder mit Thiosulfat sofort gelb und lieferte nun immer noch einen Jodgehalt von $3{,}69 . 10^{-3}$, was einem Jodatgehalt von $0{,}615 . 10^{-3}$ entsprechen würde. Das überraschende und interessanteste Resultat dieser ganzen Voruntersuchung war also dies, daß Braunstein imstande ist, J' zu JO_3', bezw., wie ich ebenfalls feststellte, Br' zu BrO_3' zu oxydieren. Im ersten Augenblick wirkt diese Entdeckung befremdend, und die Reaktion scheint unmöglich, da ja die Lösung Jodion enthält und weil, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, Jodid neben Jodat nicht existenzfähig ist. Nun hat glücklicherweise Viktor Sammet[1]) das Jodsäuregleichgewicht

$$6\ H^{\cdot} + JO_3' + 5\ J' = 3\ J_2 + 3\ H_2O$$

bei 25° sehr genau untersucht. Es ist definiert durch die Konstante

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^6\ [JO_3']\ [J']^5}{[J_2]^3} = 2{,}8 . 10^{-47}$$

Hieraus läßt sich, die Kenntnis der anderen Größen vorausgesetzt, die Jodionenkonzentration berechnen.

---

[1]) Z. f. phys. Chem., Bd. XXXV, S. 641.

$$[J'] = \sqrt[5]{\frac{K.[J_2]^3}{[H^\cdot]^6\,[JO_3']}}$$

Wenn wir in dieser Gleichung die unter der Wurzel stehenden Konzentrationen durch Zahlen ausdrücken, welche der Größenordnung nach den in meinen Systemen vorkommenden gleich sind, also etwa durch $[H^\cdot] = 5.10^{-3}$, $[J_2] = 1{,}7.10^{-3}$, $[JO_3'] = 1{,}10^{-4}$, so würde sich $[J']$ zu $1{,}5.10^{-7}$ berechnen. Nun sind in meinem Falle die J'-Ionen durch das AgJ-Löslichkeitsprodukt zu rund 2.10^{-7} festgelegt. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung von JO_3' in meinen Lösungen durchaus nicht unmöglich ist.

Unter diesem neuen Gesichtspunkt ist natürlich die Gleichgewichtskonstante und damit das Potential wesentlich verschoben. Die beiden in Frage stehenden Reaktionen sind folgende:

$$MnO_2 + 2\,J' + 4\,H^\cdot \rightleftharpoons Mn^{\cdot\cdot} + J_2 + 2\,H_2O$$

und

$$3\,MnO_2 + J' + 6\,H^\cdot \rightleftharpoons 3\,Mn^{\cdot\cdot} + JO_3' + 3\,H_2O$$

Die entsprechenden Konstanten sind:

$$K_1 = \frac{[J']^2\,[H^\cdot]^4}{[J_2]\,[Mn^{\cdot\cdot}]}$$

$$K_2 = \frac{[J']\,[H^\cdot]^6}{[Mn^{\cdot\cdot}]^3\,[JO_3']}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[J']\,[JO_3']\,[Mn^{\cdot\cdot}]^2}{[J_2]\,[H^\cdot]^2} = \mathfrak{K}$$

Um zu sehen, wohin man mit dieser Konstanten $\mathfrak{K}$ kommt, machte ich einige Messungen:

Tabelle 14.

Nummer	Zeit in Tagen	$[H^{\cdot}]_a$	$[Mn^{\cdot\cdot}]_a$	$[J]_e$	$[JO_3']$	$\mathfrak{K}$	$\mathfrak{K}'$
153	21	0,0203	0,5505	$4{,}64 \cdot 10^{-3}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	$66{,} \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
154	21	0,0203	1,101	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$

Die mit $\mathfrak{K}$ bezeichneten Konstanten sind in der alten Weise ausgerechnet. Es ist jetzt

$$[H^{\cdot}]_e = [H^{\cdot}]_a - (2\,[J] + 6\,[JO_3'])$$
$$[Mn^{\cdot\cdot}]_e = [Mn^{\cdot\cdot}]_a + \tfrac{1}{2}\,[J] + 3\,[JO_3']$$
$$[Cl']_e = 2\,[Mn^{\cdot\cdot}]_e + [H^{\cdot}]_e$$
$$[J'] = \frac{L_{(AgJ)} \cdot [Cl']_e}{L_{(AgCl)}}$$

Soweit man aus diesen beiden Versuchen sehen kann, wird $\mathfrak{K}$ um so größer, je größer $Mn^{\cdot\cdot}$ ist. Ich habe zum Vergleich die Konstante auch von einer anderen Seite her ausgerechnet, indem ich die Gültigkeit der Sammetschen Jodsäurekonstanten voraussetzte, daraus J' und daraus auf dem Umwege über die Löslichkeitsprodukte von AgJ und AgCl die $Mn^{\cdot\cdot}$-Konzentration berechnete. Durch Einsetzen der so erhaltenen Zahlen erhielt ich die als $\mathfrak{K}'$ bezeichneten Werte. Wollte man also einmal annehmen, daß das Jodsäuregleichgewicht ohne weitere Komplikation das System beherrscht, so würde die richtige Konstante $\mathfrak{K}'$ für mein Gleichgewicht umsomehr gefälscht werden, je größer die vorhandene Menge $MnCl_2$ ist. Um eine reine Zurückdrängung der Dissoziation nach der Formel

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \rightarrow MnCl_2$$

kann es sich unmöglich handeln, da sich unter dieser Annahme nach obiger Rechnung die Menge des dissoziierten $MnCl_2$ in Versuch 153 zu 2,3 %, in 154 zu 1,4 % ergeben würde, was nach den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch nicht stimmen kann[1]). Wohl aber würde es sich mit den Kohlrausch'schen Messungen vertragen, wenn das Manganchlorär zum größten Teil in dieser Weise gespalten wäre:

$$MnCl_2 \rightarrow MnCl^{\cdot} + Cl',$$

was auch eine große Verminderung der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen zur Folge haben würde. Eine Fälschung von $\mathfrak{K}'$ braucht aber nicht allein in den Dissoziationsverhältnissen des Manganchlorürs ihre Begründung zu finden; es ist, wie oben erwähnt, möglich, daß sich dreiwertiges Mangan bildet, welches also nicht als $Mn^{\cdot\cdot}$ gerechnet werden darf; außerdem ist es gar nicht ausgeschlossen, daß irgend welche Mangankomplexe entstehen.

Die quantitative Klarlegung der Verhältnisse wird noch eine längere Untersuchung benötigen. Es wird eine Methode auszuarbeiten sein, welche die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans in der Lösung nebeneinander zu bestimmen gestattet.

Vor allem scheint es, daß man mit einem ganz eindeutig definierten Braunstein arbeiten muß. Daß das Material wahrscheinlich eine größere Rolle spielt, als sich aus obigen Versuchen ersehen läßt, geht aus einigen Beobachtungen hervor, die ich zu anderen Zwecken anstellte: Man bekommt bekanntlich Braunstein beim Zusammenbringen von Manganosalz mit Permanganat. Auch auf diese Weise habe ich mein

[1]) Siehe Kohlrausch, Leitvermögen der Elektrolyte (1898), S. 160.

Material zuweilen hergestellt. Läßt man eine $MnSO_4$-Lösung in $KMnO_4$-Lösung eintreten, so erhält man einen Braunstein, der so gut wie gar nicht oxydiert[1]).

Gießt man umgekehrt $KMnO_4$-Lösung in eine solche von $MnSO_4$, so bekommt man einen Braunstein, der zwar wirksam ist, mit dem es mir aber bis jetzt in einer an $H^{\cdot}$-Ionen 0,01-n-Lösung nicht gelungen ist, eine definierte Abscheidung von freiem Jod zu erhalten. Daß trotzdem auch durch diesen Braunstein eine Oxydation von J' zu Jod stattfindet, geht daraus hervor, daß die betreffende Lösung bald nach dem Ansetzen schwach gelb gefärbt wird, Schwefelkohlenstoff violett und Stärkelösung blau färbt. Diese Eigenschaften verschwinden aber nach 3—4 Tagen vollkommen. Auch in einer geschlossenen und gut gedichteten Flasche wird die Lösung nach dieser Zeit wieder ganz wasserhell. Währenddessen wächst die JO_3'-Konzentration beständig an. (Siehe Figur 1.) Es handelt sich hier also offenbar einmal um verschiedene Reaktionen, die mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander hergehen, dann aber auch um Vorgänge zwischen den Reaktionsprodukten selbst.

[1]) Die Fällung wurde in der Hitze vorgenommen, und zwar so, daß ein Überschuß an $KMnO_4$-Lösung blieb. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wurde zum Abkühlen bei Seite gestellt. Bereits nach 10 Minuten begann eine stürmische Sauerstoffentwickelung, welche zwei Stunden lang sehr heftig blieb, aber selbst nach 12 Stunden noch nicht ganz zu Ende war. Daraus und aus der schwachen Oxydationsfähigkeit des so erhaltenen Braunsteins darf man wohl schließen, daß nicht nur die Gegenwart von Braunstein in einer Permanganatlösung eine langsame Zersetzung hervorruft, was ja bekannt ist, sondern daß auch umgekehrt unter gewissen Bedingungen die Gegenwart von Permanganat eine Reduktion von MnO_2 zu niederen Oxyden zu beschleunigen vermag.

Die zweite Störung, über deren Natur zu entscheiden war, ist die Tatsache, daß Lösungen mit gleicher Anfangskonzentration in gleichen Zeiten scheinbar zu verschiedenen Endzuständen führen. Der Möglichkeiten, welche ein derartiges Verhalten bedingen können, gibt es eine ganze Reihe.

Zunächst war zu prüfen, ob nicht vielleicht die Menge des Bodenkörpers einen Einfluß ausübt. Es wurden daher Lösungen mit konstantem $[Mn^{\cdot\cdot}]_a = 0{,}0388$ und konstantem $[H^{\cdot}]_a$ (für Brom = 0,405, für Jod = 0,0109) mit genau abgewogenen Mengen Braunstein und Silberjodid geschüttelt. (Siehe Tabelle 15.)

Tabelle 15.

Nummer	g Braunstein (gefällt)	g Halogensilber	Zeit in Tagen	Halogenionenkonzentration
		a. Versuche mit Jodsilber.		
109	0,1046	0,1046	6	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
110	0,1046	0,1046	6	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
111	0,8761	0,1046	6	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
112	0,1046	0,4702	6	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
		b. Versuche mit Bromsilber.		
101	0,3054	0,3594	16	$13{,}3 \cdot 10^{-3}$
104	0,3054	0,3594	9	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$
102	0,3054	0,9059	9	$19{,}3 \cdot 10^{-3}$
103	1,3948	0,3594	9	$13{,}3 \cdot 10^{-3}$

Die Zahlen der Tabelle sagen dies: Das Gleichgewicht kann nicht durch die Menge des Bodenkörpers

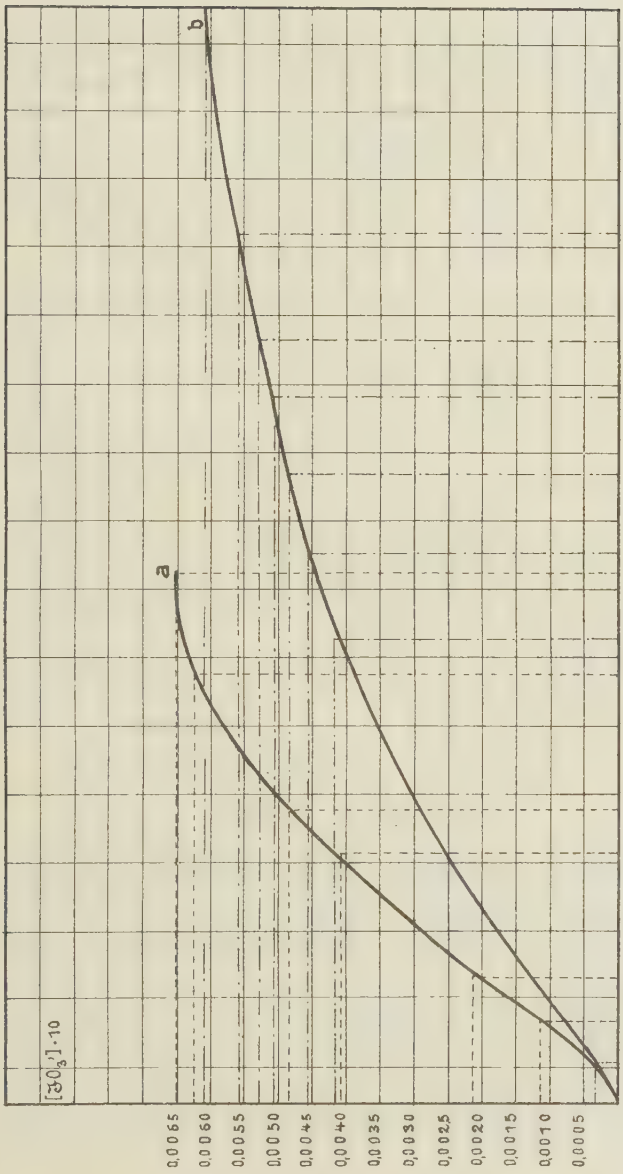
bestimmt sein, weder in seinem Zahlenwerte noch in seiner Einstellungsgeschwindigkeit. Denn bei gleichen Mengen Braunstein bringt ein Überschuß von AgJ in derselben Zeit zwar einen größeren Wert (102 und 112); auf der anderen Seite findet sich aber bei gleichen Mengen AgJ für einen Überschuß an MnO_2 einmal ein kleinerer (111), einmal ein größerer Wert.

Eine andere Möglichkeit für die Erklärung der Störung könnte in einer Einwirkung der Vaseline gesucht werden, mit welcher die Stopfen der Flaschen gedichtet waren. Es wurde eine kleine Menge Vaseline mit einer bekannten Jodlösung $1^1/_2$ Tage lang geschüttelt. Der Titer sank von $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ auf $2{,}1 \cdot 10^{-3}$. Diese Abnahme ist beträchtlich, und wenn man bedenkt, daß die aus dem gefundenen Jodwert erschlossenen $H^{\cdot}$-Konzentrationen bei der Rechnung in die vierte Potenz kommen, so ist klar, daß eine eventl. Teilnahme der Vaseline, die nach ihrer Menge natürlich ganz inkonstant ist, eine erhebliche Fehlerquelle bedeuten würde. Da bei demselben Versuch mit Paraffin der Titer von $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ nur auf $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ sank, so wurden die Flaschen von hier an nur noch mit Paraffin und zwar lediglich von außen her gedichtet.

Bedeutet ein eventl. Eindringen von Vaseline also sicher eine Fehlerquelle, so ist es aber ebenso gewiß nicht die einzige; denn eine Reihe von 24 Versuchen, die nun mit Paraffindichtung durchgeführt wurden, zeigte, auch bei einer Schüttelzeit von 4—5 Wochen, immer noch dieselben Unregelmäßigkeiten.

Somit bleibt, wenn man die Schuld nicht auf das Material der Flaschen schieben will, was doch recht wenig plausibel wäre, nichts anderes übrig, als anzu-

nehmen, daß aus bis jetzt unbekannten, aber für den Endwert nicht in Betracht kommenden Gründen die einzelnen Versuche mit einer ganz verschiedenen Geschwindigkeit ihrer Einstellung entgegengehen. Daß tatsächlich ein Recht zu dieser Annahme vorliegt, erhellt aus den bereits oben besprochenen Versuchen mit dem aus $MnSO_4$-Lösung durch $KMnO_4$ gefällten Braunstein. Diese Beobachtungen wurden angestellt, um eine Zeitkurve für die Bildung des Jodats aufzunehmen. Die Linien a und b in Figur 1 gelten für Lösungen mit gleicher Ausgangskonzentration. Ihr verschiedener Verlauf zeigt, daß die Geschwindigkeit der JO_3'-Bildung in beiden Fällen ganz verschieden ist, so daß Lösung b, auch wenn sie 8 Tage älter als Lösung a ist, doch einen kleineren Wert für JO_3' liefern muß. Über den Grund dieser verschiedenen Geschwindigkeiten läßt sich vorerst nichts sicheres aussagen. Jedenfalls kann man aber aus den Kurven den Schluß herauslesen, daß die Einstellung des Gleichgewichts außerordentlich langsam vor sich geht; dafür möchte ich das AgJ verantwortlich machen, auf Grund der Tatsache, daß bei Sammet die Einstellungszeit des Jodsäuregleichgewichts auf 7 Wochen angegeben wird. Aus dem Verlauf der Kurve läßt sich im übrigen folgendes schließen: Da sie bereits innerhalb der gemessenen Zeit eine Umbiegung im Sinne eines fast horizontalen Ganges mit sehr flacher Steigung erfahren hat, so ist anzunehmen, daß das Potential des Braunsteins, das sich aus diesen Versuchen berechnen läßt, nicht mehr allzuweit von seinem wirklichen Endwert entfernt ist, daß dieser aber etwas höher als der gefundene sein wird. Das Potential des Braunsteins in


[SO3]·10
0,0065
0,0060
0,0055
0,0050
0,0045
0,0040
0,0035
0,0030
0,0025
0,0020
0,0015
0,0010
0,0005
0
20
60
100
140
180
220
260
300
340
380
420
460
500
540
580
620
Zeit in Stunden.
a
b

Figur 1.

der Lösung wird gleich dem Potential von $JO_3' \rightarrow J$ in derselben Lösung sein. Dieses läßt sich aber aus der Sammetschen Konstanten berechnen. Ich habe das getan unter Zugrundelegung der Konzentrationen, welche bei Sammet das Gleichgewicht bestimmten[1]). Die Gesamtreaktion, welche in der Sammetschen Konstanten ihren Ausdruck findet ist diese.

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightleftharpoons 3\,J_3 + 3\,H_2O$$

Für das Potential kommt folgende Teilreaktion in Betracht.

$$2\,JO_3' + 10\,\ominus + 12\,H^{\cdot} = J_2 + 6\,H_2O + 10\,\textcircled{+-}\,.$$

Es ist demnach

$$\varepsilon\,(\text{Jodat}) = \varepsilon_N\,(\text{Jodat}) - \frac{0{,}059}{10}\,\log\,\frac{[JO_3']^2\,[H^{\cdot}]^{12}}{[J_2]}$$

Ist $[JO_3'] = 0{,}06536$. $[H^{\cdot}] = 0{,}1730$. $[J_2] = 1{,}34 \cdot 10$. $[J'] = 1{,}32 \cdot 10^{-10}$, und ersetzt man $\varepsilon_{\text{Jodat}}$ durch den ihm gleichen Wert für das in der Lösung herrschende Jodpotential, so ergibt sich

$$\varepsilon_N\,(\text{Jodat}) = \varepsilon_N\,(\text{Jod}) + 0{,}0295\,\log\,\frac{[J_2]}{[J']^2}$$

$$- 0{,}0059\,\log\,\frac{[JO_3']^2\,[H^{\cdot}]^{12}}{[J_2]}$$

$$\varepsilon_N\,(\text{Jodat}) = 1{,}18\ \text{Volt}.$$

In meiner Lösung ist nun freies Jod nur in unmeßbaren Konzentrationen vorhanden; seine Menge läßt sich aber aus der Konstanten des Jodsäuregleichgewichts berechnen zu

$$[J_2] = \sqrt[3]{\frac{[J']^5\,[JO_3']\,[H^{\cdot}]^6}{2{,}8 \cdot 10^{-47}}} = 3{,}77 \cdot 10^{-5}$$

[1]) Z. f. phys. Chem. Bd. 53 (1905) S. 655, Tabelle 14. Reihe I.

Nun ist das Normalpotential des Braunsteins

$$\varepsilon_N \text{ (Braunstein)} = 1{,}18 + 0{,}0059 \log \frac{[JO_3']^2 [H^\cdot]^{12}}{[J_2]} - 0{,}0295 \log \frac{[H^\cdot]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$$

Alle unter dem Logarithmuszeichen stehenden Größen sind gemessen oder berechenbar und es wird

$$\varepsilon_N \text{ (Braunstein)} = 1{,}216 \text{ Volt},$$

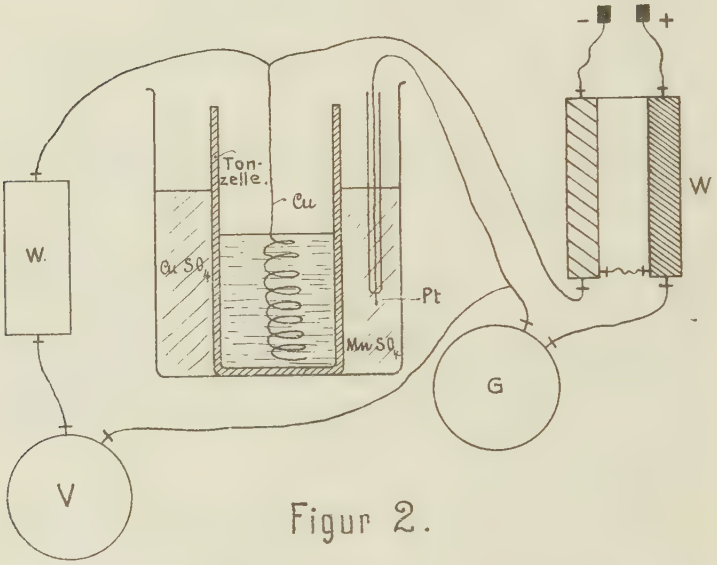
wobei der höchste Wert für JO_3', den ich erreicht habe, zugrunde gelegt ist.

Unter Voraussetzung des oben Gesagten ist es wahrscheinlich, daß das wahre Normalpotential etwas höher als 1,3 V liegen wird.

Um noch von einer anderen Seite her einen Aufschluß über das Braunsteinpotential zu bekommen, untersuchte ich einige Zersetzungsspannungen: Verdünnte Mangansulfatlösungen mit wechselnden Mengen zugesetzter Schwefelsäure wurden der Elektrolyse unterworfen und der Punkt notiert, an welchem die anodische Mangandioxydabscheibung begann; die Meßmethode gibt Fig. 2 wieder.

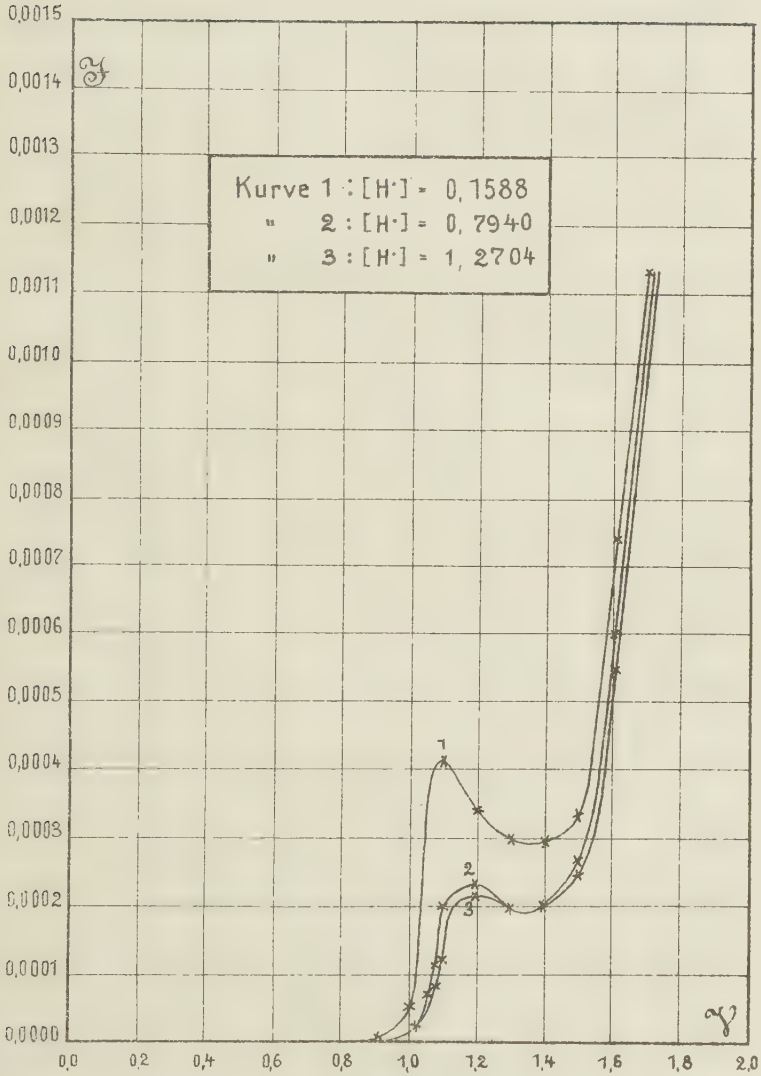
Als Kathode wurde eine Kupferspirale in 0,1-n Kupfersulfatlösung, also eine unpolarisierbare Elektrode benutzt. Als Galvanometer diente ein Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske, als Voltmeter ein an einem Präzisionsinstrument geeichter Apparat von Keiser & Schmidt in Berlin. Die beobachteten Erscheinungen waren die durch Figur 3 und 4 gegebenen. Trägt man die Spannung als Abszisse, die Stromstärke als Ordinate in ein Koordinatensystem auf, so läuft die Zersetzungskurve zunächst auf der Abszissenachse hin, um sich dann nach Erreichung der zu einer Zer-

setzung erforderlichen Spannung zu erheben. Von diesem Punkte ab steigt die Stromstärke bis zu einem Maximum. Auf diesem aufsteigenden Ast liegt der Punkt, an welchem die anodische Abscheidung von Mangandioxyd beginnt. Es erfolgt dann regelmäßig

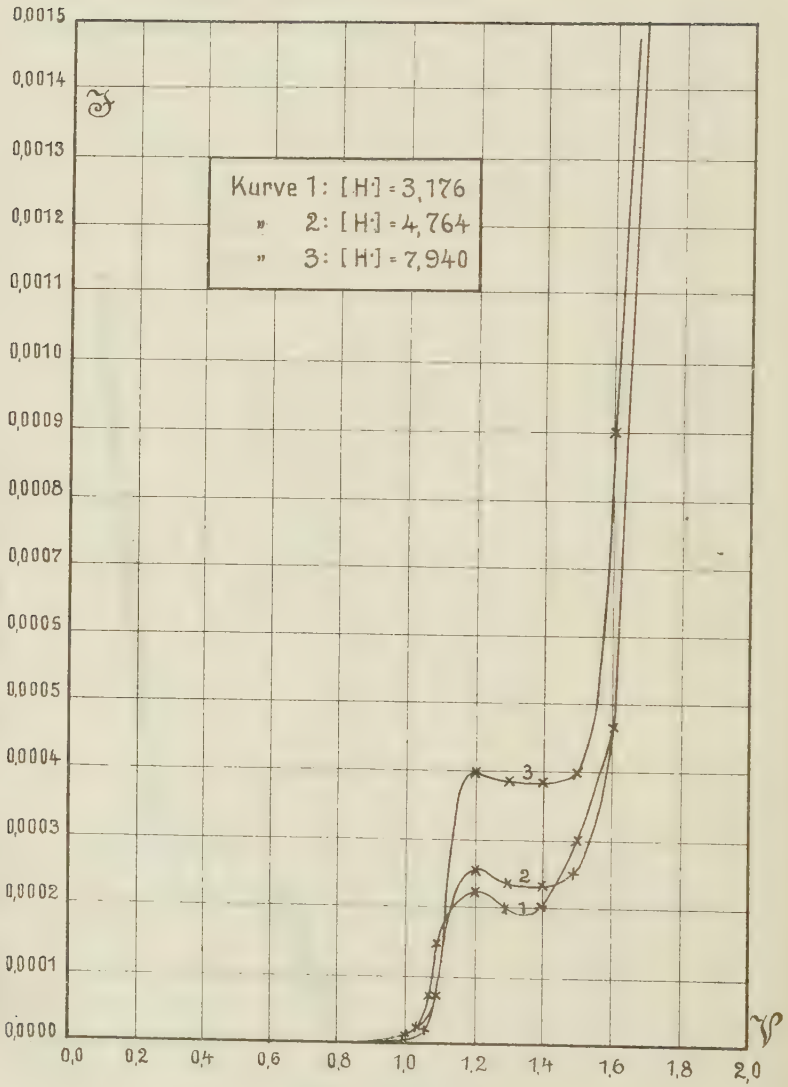


Figur 2.

ein Abfall der Kurve, welcher bei steigender H·-Konzentration immer schwächer wird, aber nie ganz verschwindet. Die Kurve durchläuft ein Minimum, um dann sehr schnell anzusteigen. Auf diesem zweiten aufsteigenden Ast liegt der Punkt, an welchem Gasentwicklung aufzutreten pflegt. In stark sauren Lösungen kommt kein Mangandioxyd zur Abscheidung. Statt dessen tritt an der Anode eine Bildung von roten


Kurve 1 : [H·] = 0, 1588
" 2 : [H·] = 0, 7940
" 3 : [H·] = 1, 2704
0,0015
0,0014
0,0013
0,0012
0,0011
0,0010
0,0009
0,0008
0,0007
0,0006
0,0005
0,0004
0,0003
0,0002
0,0001
0,0000
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
1
2
3

Figur 3.


0,0015
0,0014
0,0013
0,0012
0,0011
0,0010
0,0009
0,0008
0,0007
0,0006
0,0005
0,0004
0,0003
0,0002
0,0001
0,0000
Kurve 1: [H·] = 3,176
» 2: [H·] = 4,764
» 3: [H·] = 7,940
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
3
2
1

Figur 4.

Schlieren ein, welche bei beginnender Gasentwicklung aufhört. Das Maximum der Kurve sinkt mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration in dem Bereich, welcher durch Abscheidung von Oxyd gekennzeichnet ist. Im Gebiet der Schlierenbildung dagegen liegt das Maximum um so höher, je größer der $H^{\cdot}$-Titer ist.

Bezüglich der Produkte einer Manganosulfatelektrolyse in saurer Lösung belehrt uns Elbs[1]), daß die verschiedenen zur Abscheidung gelangenden Stoffe nicht scharf getrennt nacheinander, sondern innerhalb ausgedehnter Grenzen nebeneinander herauskommen. Was bei dem Prozeß an der Anode entstehen soll, ist Manganisalz, Braunstein (worunter Elbs offenbar einen Sammelnamen für Oxyde und Oxydhydrate des vierwertigen Mangans versteht) und Übermangansäure. Die roten Schlieren, welche in stark sauren Lösungen auftreten, werden von Elbs als eine Bildung von Übermangansäure oder von Manganisulfat angesprochen.

Die Mannigfaltigkeit der an der Anode auftretenden Produkte ist wohl auch der Grund für die merkwürdige Form der Zersetzungskurve, wie sie in anderen Fällen auch schon angegeben wird. So bringt z. B. eine ganz analoge Kurve den Zersetzungsvorgang des Thallosulfates zur Darstellung[2]). Frau M. Bose, der wir jene Untersuchung verdanken, führt den eigentümlichen Verlauf von Kurven solcher Art darauf zurück, daß ein nur in geringer Menge vorhandenes Ion einen ersten Zersetzungspunkt und damit ein anfängliches Steigen der Stromkurve bedingt, während es infolge seiner

1) Z. f. Elektrochem. B. VII (1900) S. 260.

2) M. Bose, Z. f. anorg. Chem. Bd. 44 (1905) S. 245.

raschen Verarmung bald deren Fallen hervorruft, da der Zersetzungspunkt des nächsten Ions noch nicht erreicht ist. Was, soviel ich weiß, noch nicht beobachtet wurde, ist dies, daß offenbar sowohl die Größe des Stromabfalls als auch die Lage des Maximums Funktionen der Säurekonzentrationen darstellen.

Ob die besprochenen Messungen für unser Problem eine Bedeutung haben, hängt davon ab, ob der braune Niederschlag auf der Platinelektrode MnO_2 ist und ob dementsprechend der Punkt, an welchem das Oxyd sichtbar wird, als Zersetzungsspannung angenommen werden darf. Es sprechen alle bisher gemachten Beobachtungen für die Richtigkeit einer solchen Annahme[1]). Rechnet man nun unter Zugrundelegung der beobachteten Abscheidungsspannungen das Braunsteinpotential für Mn_2O_3 und für MnO_2 aus, so zeigen beide Reihen die Tendenz, mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration kleinere Potentiale zu geben. Da aber die für MnO_2 berechneten Werte viel kleinere Schwankungen zeigen, so haben sie eine größere Wahrscheinlichkeit für sich (Tabelle 16).

Die Ausrechnung erfolgt für Mn_2O_3 nach der Formel

$$\varepsilon_N = \varepsilon - 0{,}059 \log \frac{[H^{\cdot}]^3}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$$

für MnO_2 nach der Formel

$$\varepsilon_N = \varepsilon - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]}.$$

Es ergibt sich demnach aus diesen Versuchen für ε_N (Braunstein) eine Größe von etwa 1,35 V. Dieser Befund

[1]) Schucht, Z. f. analyt. Chem. Bd. XXII S. 493. Rüdorff, Z. f. angewandte Chem. Bd. XV (1892) S. 6. Otin, Z. f. Elektrochem. Bd. XV (1909) S. 386.

Tabelle 16.

Nummer	$[H^{\cdot}]$	$[Mn^{\cdot\cdot}]$	ε	$N\varepsilon_B = \varepsilon - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$	$N\varepsilon_B = \varepsilon - 0{,}059 \log \frac{[H^{\cdot}]^3}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$
157	0,1588	0,1325	1,00	1,367	1,388
158	0,7940	0,1325	1,05	1,335	1,316
159	1,2704	0,1325	1,05	1,387	1,277
160	3,1760	0,1325	1,10	1,314	1,258

spricht in gleichem Sinne wie die vorher aus den Gleichgewichten gezogenen Schlüsse. Damit könnte also die Voruntersuchung für das Braunsteinpotential mit der Aussicht auf einen zwischen 1,3 V und 1,4 V liegenden Wert als abgeschlossen gelten, wenn nicht ein letztes Experiment, dessen Ergebnisse ebenfalls einen Wegweiser für die gesuchte Zahl abgeben sollten, beträchtlich über den bis jetzt als wahrscheinlich angegebenen Wert hinausweisen würde. Es ist deshalb nötig, auch noch diese ziemlich roh angestellten Prüfungen einer kurzen Diskussion zu unterwerfen.

Eine bekannte Methode, Chlor darzustellen, ist die, daß man Salzsäure auf MnO_2 einwirken läßt. Der Prozeß, welcher sich abspielt, wird durch folgende Formulierung versinnbildlicht:

$$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + 2\ H_2O + Cl_2.$$

Nun läßt sich diese Reaktion umkehren: Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Manganchlorür, so erhält man Braunstein. Daß dieser Vorgang zu einem Gleichgewicht führen muß, ist klar; daß in diesem Gleich-

gewicht theoretisch nur ein Bodenkörper vorhanden sein darf, ist nicht minder einleuchtend. Möglich aber, in manchen Fällen sogar sicher, ist es, daß zuerst kein einheitliches Oxyd ausfällt, sondern ein Gemisch. Damit sich nun ein endgültiges, einwandsfreies Gleichgewicht einstellen kann, müssen sich also eventuell feste Oxyde ineinander umwandeln. Schon diese Überlegungen zeigen, daß eine quantitative, unbezweifelbare Kenntnis der Verhältnisse nur auf Grund einer langwierigen, mit gut geprüften Methoden durchgeführten Arbeit möglich sein wird. Was ich jedoch qualitativ beobachtet habe, genügt bereits, um auf die Frage, welche diese Versuche verursachte, ein neues Licht zu werfen.

Benutzt man $MnCl_2$-Lösungen, welche mit Natriumazetat versetzt sind, so bekommt man beim Einleiten von Chlor schon in wenigen Minuten eine Ausscheidung von Braunstein. Es wurden mehrere Proben beobachtet.

I. Flasche CH_3COONa = ca. $\frac{1}{2}$-n; $Mn^{\cdot\cdot}$ = 2,202-n,
II. " " = " " ; " = 1,101-n,
III. " " = " " ; " = 0,220-n,
IV. " " = " " ; " = 0,044-n.

Aus Flasche I kam ein braun gefärbter Niederschlag, aus Flasche II ein schwarzes, staubartiges Pulver, Flasche III lieferte einen Braunstein in Form tiefschwarzer schuppiger Blättchen, und Flasche IV ergab eine blauschwarze Form. Die Modifikation, in der das Oxyd herauskommt, ist also offenbar von der Konzentration der Ausgangslösung abhängig. Alle Niederschläge lassen sich vorzüglich filtrieren. Ein Gleichgewicht stellt sich in kurzer Zeit annähernd ein, was daraus hervorgeht, daß die filtrierte Lösung bei längerem

Chloreinleiten ($^1/_2$ Stunde) ganz klar bleibt. Daß das Gleichgewicht aber nach wenigen Minuten noch nicht ganz erreicht ist, erhellt daraus, daß sich doch noch etwas Braunstein bildet, wenn man das Filtrat einige Tage in einer Chloratmosphäre stehen läßt.

So auffällig die Form ist, in welcher das Oxyd unter den Bedingungen der Flasche III die Lösung verläßt, so merkwürdig verhält sich diese selbst nach dem Filtrieren gegen Schwefelammonium. Während die Filtrate der übrigen Lösungen beim Versetzen mit $(NH_4)_2S$ einen rein fleischrot gefärbten Niederschlag von MnS lieferten, entstand in der Lösung von Flasche III im Moment des Zusammengießens ein prächtiger tiefvioletter Ton, der aber bereits nach etwa 1 Sekunde verschwand, um der gewöhnlichen Farbe des Mangansulfürs Platz zu machen. Ich habe dieses Phänomen oft beobachtet und es auch mit Lösungen anderer Konzentrationen zu reproduzieren gesucht. Bei genauer Beobachtung läßt sich tatsächlich in jedem Falle eine anfänglich auftretende und sofort verschwindende Mißfärbung wahrnehmen; das ausgesprochene Dunkelviolett aber erhielt ich nur in Lösungen, deren Anfangskonzentration an Mangan 0,2202 war und die mit Natriumazetat versetzt waren. Dies alles ist an sich ganz interessant, hat aber für unser Problem keine weitere Bedeutung als die, daß es vielleicht als ein Hinweis auf das Vorhandensein von dreiwertigem Mangan in der Lösung betrachtet werden darf, da es ja leicht möglich wäre, daß der Träger der violetten Farbe ein äußerst labiles Manganisulfid ist.

Wichtiger ist es, daß ganz neutrale $MnCl_2$-Lösungen einen Niederschlag von Braunstein liefern, wenn man

nur lange genug Chlor einleitet (1—2 Tage). Da die Abscheidung in diesen Fällen jeweils nur in einem äußerst dünnen, oft durchsichtigen Beschlag der Glaswand besteht, war zu vermuten, daß die Reaktion durch Zusatz einer kleinen Säuremenge verhindert werden kann. Diese Grenzkonzentration von $H^{\cdot}$ galt es nun zu bestimmen: Eine Lösung, welche an $Mn^{\cdot\cdot}$ 0,2202-n war und die außerdem 0,368 Mol pro Liter freie Monochloressigsäure und 0,056 Mol pro Liter von deren Natriumsalz enthielt, gab innerhalb 12 Stunden noch einen ganz feinen Niederschlag. Eine andere Lösung, welche an Manganionen ebenfalls 0,2202-n war, und die im übrigen 0,379 Mol pro Liter Monochloressigsäure und 0,045 Mol pro Liter monochloressigsaures Natrium enthielt, blieb drei Tage lang ganz klar. Aus dieser Tatsache läßt sich annähernd ein Wert für das Braunsteinpotential berechnen. Es ist

$$\varepsilon_N \text{ (Braunstein)} = \varepsilon_N \text{ (Chlor)} - 0{,}0295 \log \frac{[H^{\cdot}]^4\,[Cl']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}][Cl_2]}.$$

Hierbei ist $[Cl_2]$ in Konzentrationen anzugeben, wenn man ε_N (Chlor) = 1,3532 V setzt[1]). Der Wert für $[Cl_2]$ läßt sich ohne besondere Messungen nicht ganz genau angeben, da die Löslichkeit des Gases durch das vorhandene Salz zurückgedrängt wird und da auf der anderen Seite wahrscheinlich durch Bildung von $MnCl_3$ die Menge des aktiven Chlors eine Erhöhung erfährt. Wie eine Titration zeigte, ist in meinem Falle ungefähr eine Löslichkeit von 0,05 Mol pro Liter einzusetzen. Die Cl'-Konzentration ist gleich $2\,[Mn^{\cdot\cdot}]$. Die $H^{\cdot}$-Konzentration endlich ergibt sich mit Hilfe der Dissoziations-

[1]) E. Müller, Z. f. phys. Chem., Bd. 40 (1902), S. 163.

konstanten der Monochloressigsäure. Diese ist

$$c = \frac{[H^{\cdot}]\,[CH_2ClCOO']}{[CH_2ClCOOH]} = 1{,}55 \cdot 10^{-3}.$$

Da man CH_2ClCOO' praktisch gleich der Konzentration des Natriumsalzes setzen darf, so ergibt sich

$$[H^{\cdot}] = \frac{1{,}55 \cdot 10^{-3}\,[\text{Säure}]}{[\text{Na-Salz}]}$$

$H^{\cdot}$ wird also für den Fall der kleineren Säurekonzentration gleich 0,0101, für den Versuch mit dem höheren Säuretiter gleich 0,0130. Somit ist

$$1{,}54 < \varepsilon_N \text{ (Braunstein)} < 1{,}56.$$

Dieser Wert ist also ganz bedeutend höher als die durch die Schüttelversuche und die gemessenen Zersetzungsspannungen gelieferten Daten.

Eine Deutung dieser Differenz kann vielleicht auf Grund einer kurzen Übersicht über die bis jetzt bestehenden Erfahrungen bezüglich der Existenz von Verbindungen des vierwertigen und des dreiwertigen Manganions versucht werden.

Die Existenz von Salzen des vierwertigen Mangans wird in den meisten Fällen bestritten. Darüber, daß $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in wässriger Lösung keine meßbaren Konzentrationen erreichen, ist man sich wohl einig. Nach Nicklès[1]) soll man $MnCl_4$ in einer Lösung von wasserfreiem Äther vor sich haben, mit welchem man die braune Flüssigkeit durchgeschüttelt hat, die man bei der Behandlung von Braunstein mit konzentrierter Salzsäure bekommt. Diese Ansicht wurde aber von Franke als unhaltbar zurückgewiesen, da nach seinen Forschungen das Verhältnis von aktivem Chlor zu Mangan in dieser ätherischen Lösung gleich 1.1 ist.

[1]) Ann. Chim. phys., Bd. V S. 169, Bd. X S. 218.

Auch die Existenz von 3-wertigen Manganionen ist häufig bestritten worden[1]). Doch sprechen für ihr Vorhandensein eine Reihe von Untersuchungen. Nach Christensen[2]) oxydieren sich Manganosalze in alkalischer Lösung leicht zu Manganisalzen, welche dann als Sauerstoffüberträger wirken sollen. Die violette Farbe, welche man beim Kochen von $MnSO_4$ mit $KBrO_3$ und H_2SO_4 bekommt, wird von manchen auf Permangansäure, von anderen auf Manganisalz zurückgeführt[3]).

Schon im Jahre 1894 wurden Arbeiten von Neumann publiziert, welche mit ziemlicher Sicherheit die Existenz 3wertiger Manganionen beweisen[4]). Er erhielt nämlich dadurch, daß er in die tiefbraune, $K^{\cdot}$-Ionen enthaltende Lösung von $MnO_2(H_2O)_n$ in Salzsäure Chlorgas einleitete, Doppelsalze von der Form $MnCl_3 . 2KCl$. Ganz dieselben Produkte bekam Rice[5]). Dabei waren die Resultate identisch, ob man von Mn_2O_3 oder von MnO_2 ausging. Eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen auch in der oben erwähnten ätherischen Lösung lieferten R. J. Meyer und Best[6]), welche aus dieser grünen Flüssigkeit mit Chlorhydraten organischer Basen (Pyridin und Chinolin) ausschließlich Doppelsalze des $MnCl_3$ erhalten konnten. Die Existenz von $MnCl_3$ darf deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit als sicher angenommen werden. Beim Einleiten von Chlor in Manganchlorürlösung wird dem-

[1]) Ostwald, Grundl. d. analyt. Chem., 1904.

[2]) Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger (1896), S. 94.

[3]) Vitali. Boll. Chim. Farm., Bd. XXXVIII, S. 201.

[4]) Monatshefte f. Chem. (1894), S. 489.

[5]) Journ. Chem. Soc., Bd. 73 (1898), S. 258.

[6]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XXII, S. 169.

nach die Reaktion

$$2MnCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2MnCl_3$$

vor sich gehen. Nach Angaben von Rice[1]) soll die Einstellungsgeschwindigkeit von der Manganoseite her außerordentlich langsam vor sich gehen.

Bemerkenswert ist, daß in der Literatur nie von einem Manganibromid oder -jodid die Rede ist. Ein Mangantrifluorid entsteht nach Moisson und Venturi[2]) durch Einwirkung von Fluor auf Mn, $MnCl_2$ oder MnJ_2. Ferner gibt es, und das ist mit Rücksicht auf meine Befunde von Bedeutung, Angaben über die Existenz von Manganijodaten. Berg[3]) gibt an, daß sich MnO_2 in reiner Jodsäure zu einer braunen Flüssigkeit lösen soll, aus welcher jedoch das Jodat nicht isoliert werden kann. Unter gewissen Umständen wurden jedoch auch feste Manganijodate isoliert, graublaue Nadeln oder violettbraune Kristalle von der Zusammensetzung $Mn(JO_3)_3$.

Aus alldem geht hervor, daß ein 3wertiges Manganion wirklich in vielen Fällen auftritt. Allerdings ist sein Vorkommen daran gebunden, daß ihm stark oxydierende Elemente oder Komplexe als Anionen gegenüberstehen. Fluor (Potential 1,96)[4]), Chlor (Potential 1,4)[4]) und Jodat (Potential 1,2) sind, wie aus oben angeführten Beobachtungen hervorgeht, offenbar imstande, sich mit großen Mengen von $Mn^{\cdots}$ zu vertragen, während Brom (Potential 1,09) und Jod (Po-

---

[1]) Proc. Chem. Soc. (1897—98), No. 190. 53.

[2]) C. r. Bd. 130, S. 1158.

[3]) C. r. Bd. 128, S. 673.

[4]) Für die Berechnung dieser Potentiale für Cl und F sind nicht Molekularkonzentrationen, sondern Drucke zugrunde gelegt.

tential 0,624) wegen ihrer kleineren Oxydationskraft geringere Quantitäten von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ produzieren.

Unter diesem Gesichtspunkte läßt sich über die von mir gefundenen Resultate folgendes bemerken: Der wahrscheinlichste Wert für das Braunsteinnormalpotential ist der, welcher sich aus den Zersetzungsspannungen ergibt. Die einzige Möglichkeit, durch welche er etwas verschoben sein kann und wahrscheinlich auch verschoben ist, liegt darin begründet, daß sich selbst während der Entstehungsperiode von MnO_2 nebenbei noch andere anodische Oxydationsprodukte bilden. Die Schüttelversuche mit AgBr und AgJ weisen auf den Wert der Zersetzungsspannung hin. Ein endgültiger Wert kann hier nur durch monatelanges Schütteln erreicht werden. Die oxydierende Kraft des Braunsteins bezw. die Geschwindigkeit der Einstelluug des Gleichgewichtes ist offenbar etwas von der Natur des Ausgangsmaterials abhängig. Auf eine besondere Fehlerquelle bezüglich der auf Grund der einfachen Reaktionsgleichung berechneten Werte für das Potential weist die abnorm große Löslichkeit des Jods in Manganchlorürlösungen hin. Es wird sich vermutlich Polyjodid oder in geringen Mengen MnJ_3 bilden; dasselbe ist in etwas ausgedehnterem Maßstab für die Versuche mit AgBr anzunehmen. Doch sind die Fehler in diesen beiden Fällen gering und treten hinter der langsamen Einstellungsgeschwindigkeit in den Hintergrund. In ganz hervorragendem Maße scheint jedoch die Bildung von Manganisalz in meinen letzten Versuchen, also beim Einleiten von Chlor in Manganchlorürlösung zu stören. Hier bilden sich ja er-

wiesenermaßen größere Mengen von $MnCl_3$. Aus dem Gleichgewicht

$$MnO_2 + 4HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

ist unmittelbar dies ersichtlich: Gesetzt, die Reaktion verliefe rein nach dieser Formulierung, so bekämen wir bequem meßbare Größen, welche die Gleichgewichtskonstante bestimmen würden:

$$\frac{[H^{\cdot}]^4\,[Cl']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}]\,[Cl_2]} = K.$$

Nun superponiert sich aber ein zweites, seiner Größe nach unbekanntes Gleichgewicht:

$$2MnCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2MnCl_3$$

mit der Konstanten

$$\frac{[Mn^{\cdot\cdot\cdot}]^2\,[Cl']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}]^2\,[Cl_2]} = K'.$$

Setzen wir daraus den Wert für die Chlorkonzentration in die erste Gleichung ein, so wird

$$\frac{[H^{\cdot}]^4\,[Mn^{\cdot\cdot}]}{[Mn^{\cdot\cdot\cdot}]^2} = K''$$

oder

$$[H^{\cdot}]^4 = \frac{K''\,[Mn^{\cdot\cdot\cdot}]^2}{[Mn^{\cdot\cdot}]}.$$

Das heißt: Die Wasserstoffionenkonzentration wächst umsomehr, je mehr $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen das zweite Gleichgewicht produziert. Kennt man dieses nicht und setzt man in einer orientierenden Rechnung, wie ich es getan habe, nur die erste Reaktion voraus, so ist evident, daß das Braunsteinpotential

$$\varepsilon_N\,(\text{Braunstein}) = \varepsilon_{Cl} - \frac{RT}{2}\,\ln\,\frac{[H^{\cdot}]^4\,[Cl']^2}{[Mn^{\cdot\cdot}]\,[Cl_2]}$$

durch eine $H^{\cdot}$-Konzentration ausgedrückt wird, welche im Verhältnis zu dem in Rechnung gebrachten $Mn^{\cdot\cdot}$

viel zu klein ist, so daß also der Potentialwert selbst um ein Beträchtliches zu hoch gefunden werden muß. Der aus diesen letzten Untersuchungen resultierende Wert weist also auf den richtigen ebenso nach unten wie die Ergebnisse der Schüttelversuche nach oben.

Aus allen in diesem Teile besprochenen Versuchen und Überlegungen läßt sich demnach der Schluß ziehen, daß das Normalpotential des Braunsteins höchst wahrscheinlich in den Grenzen zwischen 1,3 V und 1,4 V liegen wird.

Herr Professor Dr. R. Abegg, in dessen Abteilung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, hat mich in theoretischer und praktischer Beziehung reichlich durch seinen Rat unterstützt, wofür ich ihm herzlich danke. Nicht minder fühle ich mich Herrn Privatdozenten Dr. O. Sackur für sein Interesse an dem Gedeihen meiner Studien verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 24. Dezember 1884 wurde ich zu Lahr in Baden als Sohn des Kaufmanns Ernst Haehnel geboren. Ich habe folgende Schulen und Hochschulen besucht: Luisenschule in Lahr (April 1891 bis August 1894); Großh. Gymnasium in Lahr (September 1894 bis Juli 1903); Kaiser Wilhelms-Universität in Straßburg (Oktober 1903 bis August 1904); Königl. Universität Breslau (Oktober 1904 bis jetzt). Folgende Examina habe ich bestanden: Das Abiturientenexamen (17. Juli 1903), das Verbandsexamen (19. Juni 1906) und das Examen rigorosum (1. Dezember 1909). Meine akademischen Lehrer waren in Straßburg: Braun, Breslau, Bücking, Kohlschütter, Thiele; in Breslau: Abegg, Ahrens, Baumgartner, † Bohn, v. d. Borne, † Ebbinghaus, Frech, Gadamer, Herz, Hintze, Hönigswald, Kühnemann, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, J. Meyer, † Muther, J. Partsch, Riesenfeld, Röhmann, H. Sachs, Sackur, Schäfer, Volz, Waetzmann.

Wolfram Haehnel.